

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DU MÉCANISME
DE LA RÉACTION CHIMIQUE

Conférence faite devant la Société Chimique de France
et la Société de Chimie Physique, le 28 Mars 1941,

par

M. Maurice LETORT,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Caen.

INTRODUCTION.

L'étude expérimentale du mécanisme de la réaction chimique est un problème très vaste qui reste très diffus. Aussi, dans le cadre de cette conférence, devrais-je me contenter d'en donner une vue panoramique rapide, quitte à étudier plus en détail, à titre d'exemple précis, quelques cas particuliers. Je voudrais du moins ne pas être trop incomplet. J'ai déjà eu l'occasion d'exposer cette question (1), mais je voudrais le faire aujourd'hui d'une façon nouvelle en insistant sur le côté expérimental du problème et en groupant les conclusions comme les résultats les plus récents indiquent de le faire.

L'aspect général du problème s'est considérablement modifié en quelques années et spécialement depuis 1930. La cinétique chimique est restée longtemps à chercher une conception théorique valable des phénomènes. Actuellement, la situation s'est complètement retournée. Les théoriciens, qui ont entrepris l'étude du phénomène de choc intermoléculaire par les méthodes de la mécanique quantique, sont largement en avance sur les expérimentateurs. S'il leur reste beaucoup à faire, la besogne est encore beaucoup plus considérable pour les expérimentateurs, la nature ne s'embarrassant

évidemment pas des simplifications que les théoriciens sont encore forcés d'admettre pour terminer leurs calculs.

La vitalité de la cinétique chimique s'est d'ailleurs accrue de cette situation. Ce qui frappe de prime abord dans ce domaine, c'est en effet, l'*abondance des publications*. Pour fixer les idées je donnerai quelques chiffres. De janvier 1936 à juillet 1940, on peut relever dans la littérature 480 notes ou mémoires qui mériteraient la lecture, uniquement pour le domaine des réactions en phase gazeuse, abstraction faite donc des nombreux travaux sur les réactions en solution ou sur les réactions exclusivement hétérogènes. A 2 ou 3 0/0 près, tous ces travaux sont d'ailleurs d'origine étrangère : anglaise ou américaine, russe et allemande,

Une seconde remarque s'impose : c'est la *localisation des recherches*. Là encore quelques chiffres. Pour le domaine plus restreint des réactions de décomposition thermique et photochimique en phase gazeuse d'un corps organique pur, pour la même période, on trouve à peu près 180 publications concernant une soixantaine de corps différents. Mais parmi ces publications, 120 environ sont réservées à l'étude de 8 corps seulement, soit par ordre d'importance : l'aldéhyde acétique (32 publications), l'éthane (22 publications), l'acétone (13 publications), l'azométhane (11 publications), l'oxyde d'éthylène (7 publications), enfin le méthane et les éthers oxydes diméthylque et diéthylque. On a donc abandonné ce qu'on pourrait appeler l'orientation « horizontale » des recherches où l'on s'est donné beaucoup de mal (eu vain d'ailleurs) (*) pour trouver des règles simples d'analogie en étudiant sommairement un grand nombre de réactions, au profit d'une orientation « verticale » où la même réaction est étudiée en détail et dans des laboratoires différents. il faut s'en féliciter, car la cinétique est déjà suffisamment encombrée de résultats sommaires, généralement peu sûrs, pour qu'il soit utile d'en ajouter d'autres. Dans un domaine où les expériences sont particulièrement délicates et difficilement reproductibles, c'est la répétition des mêmes mesures et leur contrôle par des chercheurs différents qui, seuls, peuvent permettre de distinguer les phénomènes importants et suffisamment définis.

Un troisième caractère qu'il faut noter — d'ailleurs étroitement lié au précédent — c'est l'*abondance des polémiques* entre les différents chercheurs et — autre aspect du même fait — le nombre des réunions scientifiques (2) ayant eu pour sujet le mécanisme de la réaction chimique dans ces dernières années. Dans l'état actuel des choses, chaque réaction pourrait faire l'objet d'une monographie et certaines, la réaction du gaz tonnant par exemple, donneraient matière à de gros ouvrages. En effet, en plus d'une expérimentation délicate, il n'y a pas d'exemple, sauf pour les réactions simples qui sont exceptionnelles, qu'un « schéma cinétique » offre une solution unique au problème du mécanisme d'une réaction.

(*) La comparaison entre les mécanismes des réactions de synthèse des trois hydracides HI (réaction bimoléculaire) HBr (réaction à chaînes courtes) et HCl (réaction à chaînes longues) est un exemple particulièrement instructif à ce sujet.

C'est cette incertitude même qui nous engage à préciser sans cesse nos mesures et à varier nos conditions d'expérience. De proche en proche, les conclusions de ces travaux, dont aucune n'est absolue, peuvent ainsi atteindre une grande probabilité qui, devenant considérable, équivaut à une certitude scientifique.

2. — LA MÉTHODE.

La méthode expérimentale est donc laborieuse.

Elle est analogue dans son esprit à celle qui a permis de démêler les processus radioactifs naturels et d'établir les stades de désintégration dans les trois familles maintenant bien connues du Radium, de l'Actinium et du Thorium.

L'analogie ne va d'ailleurs pas très loin, elle n'existe que dans l'esprit des méthodes. Théoriquement, la différence fondamentale entre la réaction chimique et la désintégration radioactive tient à ce que l'atome radioactif est spontanément activé; au contraire, la molécule chimique est normalement inerte, elle reçoit son activation de l'extérieur. Du point de vue expérimental, la différence est également profonde. On ne dispose pas pour suivre le mécanisme d'une réaction de ce précieux outil, universel et sûr, qu'est le compteur Geiger-Müller. Il faudra s'adresser à des multiples données, indirectes, dont aucune n'est universelle et dont la mesure est rarement précise.

Parmi ces données, il faut sans doute compter la mesure et l'analyse des radiations émises ou absorbées. J'en dirai quelques mots tout à l'heure, mais ce genre d'études aussi intéressant qu'il soit, n'est pas usuel. Les deux facteurs les plus importants restent *la concentration et la température*, dont l'influence a été mise nettement en évidence pour la première fois par Wilhelmy (1850) dans ses recherches sur la vitesse d'inversion du saccharose.

3. — INFLUENCE DES CONCENTRATIONS.

Il faut distinguer ici entre l'influence bien connue des concentrations *relatives* (dans le cas d'un mélange) et l'influence des concentrations *absolues*.

Cette deuxième donnée a pris beaucoup d'importance depuis que Lindemann (1922) puis Hinshelwood, ont créé la notion de processus quasi-monomoléculaire [cf. la conférence de M. Petit]. Actuellement, les expériences se font depuis les très faibles pressions (quelques centièmes mm Hg) jusqu'à de très fortes pressions. Je signale les expériences de Hunter (3) au laboratoire d'Hinshelwood qui a étudié la décomposition thermique de N_2O jusqu'à 40 atmosphères et les recherches de Steacie et Solomon (4) qui, pour soumettre au contrôle de l'expérience la théorie fine (Kassel) du processus quasi-monomoléculaire, ont poussé jusqu'à 200 atm. leurs expériences sur la vitesse de pyrolyse du diéthyléther.

L'influence des concentrations relatives nous mène directement à la notion d'« *ordre* » d'une réaction à laquelle il faut s'arrêter un

peu car cette notion, qu'on doit à Van t'Hoff, s'est notablement modifiée et ne correspond plus au sens qu'on s'est habitué à lui donner.

La pensée de Van t'Hoff a d'ailleurs été déformée par la plupart de ses compilateurs qui, pour simplifier, semblent affirmer et poser en loi ce qui n'était qu'une tentative pour l'auteur. En lisant les célèbres et magnifiques « Etudes de dynamique chimique » (1884) on voit en effet que Van t'Hoff, s'attaquant à un problème tout neuf et déjà complexe, cherche tout d'abord à faire de l'ordre dans l'abondance des faits. Pour cela, il propose une classification. Il considère comme « normales », au sens d'ailleurs très vague de ce qualificatif, les réactions qui, ayant une équation stoechiométrique : $nA + mB \dots = \dots$, obéissent pour leur vitesse à la loi :

$$v = - \frac{d(A)}{dt} = k.(A)^n.(B)^m \dots$$

Ceci permet de distinguer pour les réactions « normales » :

1° Les réactions monomoléculaires ou du premier ordre, pour lesquels $n + m \dots = 1$. (Ce ne peut être que le cas des décompositions, isomérisations ou polymérisations d'une substance pure) ;

2° Les réactions bimoléculaires ou d'ordre 2, où $n + m \dots = 2$;

3° Les réactions trimoléculaires ou d'ordre 3, où $n + m \dots = 3$, etc., etc.

Cette notion d'ordre n'est d'ailleurs pas associée pour Van t'Hoff à la notion de mécanisme. En effet, Van t'Hoff pressent clairement que le phénomène de réaction chimique dépend essentiellement des collisions intermoléculaires. Le nombre des chocs étant proportionnel, pour une température donnée, aux concentrations des produits réagissants, on pouvait donc concevoir pour les réactions d'ordre 2 le mécanisme très simple $A + B \rightarrow \dots$. Mais il restait à expliquer les réactions d'ordre 1 et d'ordres supérieurs à 2. Pour ces dernières, Van t'Hoff répugne à l'idée de choc trimoléculaire qu'il considère comme très peu probable.

Van t'Hoff ne dissimule pas d'autre part que sa « règle » est posée *a priori*. Il se contente de la justifier — et non de la démontrer — en se fondant sur la loi d'action des masses et sur des considérations d'analogie entre la vitesse des réactions chimiques et la vitesse de certains processus physiques, tels que la vaporisation et la dissolution.

Mais cet essai de classification ne mène pas très loin. L'expérience montre en effet que les réactions qui obéissent à la règle de Van t'Hoff sont exceptionnelles.

Il reste cependant que beaucoup de réactions obéissent à une loi expérimentale du type :

$$v = - \frac{d(A)}{dt} = k.(A)^p.(B)^q \dots$$

mais où les coefficients $p, q \dots$ sont différents des coefficients n, m , des équations stoechiométriques. Il n'y a d'ailleurs aucune

raison pour que l'équation stoechiométrique, fait analytique exprimant un rapport de masses, détermine la vitesse d'une réaction. Aussi, comme Tolmann (1927) (5) puis Kassel (1932) (6) l'ont proposé, est-on d'accord actuellement pour appeler *par définition* « ordre d'une réaction » la somme des exposants $p + q \dots$ et pour distinguer très nettement cet ordre, fait d'expérience, grandeur mesurée, de la *molécularité* c'est-à-dire du nombre de molécules impliquées réellement dans le processus réactionnel. Cette molécularité désignant un mécanisme est nécessairement le résultat d'une interprétation des phénomènes observés, c'est-à-dire le résultat d'un ensemble d'hypothèses. Et si actuellement on connaît bien, grâce à l'expérience, l'ordre de nombreuses réactions, il est rare qu'on en connaisse avec certitude la molécularité. La confusion entre « ordre » et « molécularité » est d'autant moins admissible maintenant que les réactions monomoléculaires dans la théorie de Lindemann peuvent être d'ordre 1 ou 2 suivant la concentration considérée.

Cette définition moderne de l'ordre d'une réaction indique suffisamment que cette valeur puisse être entière ou *fractionnaire*. Par exemple la conversion du parahydrogène en orthohydrogène (7) est d'ordre $3/2$; de même la décomposition thermique de l'acétaldéhyde (8) et, comme on l'a montré récemment, la pyrolyse du dioxane (9) et du néopentane $(CH_3)_4C$ (10). L'ordre peut être nul, c'est-à-dire que la vitesse peut être indépendante des concentrations; c'est d'ailleurs le signe d'une réaction exclusivement hétérogène. Enfin, certaines réactions n'obéissent pas à une équation formelle du type de l'équation de Van t'Hoff; on dit dans ce cas, que la réaction « n'admet pas d'ordre ».

Mais cette définition nouvelle de l'ordre d'une réaction nécessite de reconsidérer les méthodes qui servent à déterminer cette grandeur à partir de courbes expérimentales $c = f(t)$ donnant la composition du milieu réagissant c en fonction du temps t .

Ces méthodes sont classiques. On les doit à Van t'Hoff (11). La *méthode par intégration* est la plus répandue bien que Van t'Hoff la considère comme la moins bonne.

Soit, pour un corps pur;

$$V = - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

l'intégration donne :

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right]$$

et dans le cas particulier où $n=1$:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

c étant la concentration à l'instant t et c_0 la concentration initiale.

La méthode classique consiste à chercher par tâtonnements quelle valeur entière de n il faut adopter pour que les différents couples de valeur t et c données par l'expérience laissent constante l'une

des expressions précédentes où l'on fera successivement $n = 1, 2, 3$, etc...

Pour procéder plus rapidement, on se contente souvent d'estimer l'ordre d'après certaines « durées de réactions » correspondant à des fractions simples de la réaction totale. Les formules précédentes donnent pour la durée de la demi réaction par exemple :

$$\begin{array}{cccc} \text{pour} & \dots\dots\dots & n = 1 & n = 2 & n = 3 \\ t_{50} = & \dots\dots\dots & \frac{1}{k} \ln 2 & \frac{1}{kc_0} & \frac{3}{2kc_0^2} \end{array}$$

Ce sont les critères bien connus suivant lesquels pour une série d'expériences à même température, la durée de demi réaction est indépendante de la concentration initiale pour l'ordre 1, inversement proportionnelle à c_0 pour l'ordre 2, ou inversement proportionnelle à c_0^2 pour l'ordre 3. D'une manière générale, on calcule facilement la relation :

$$t_x = \frac{1}{kc_0^{n-1}} \left[\frac{\left(\frac{100}{x}\right)^{n-1} - 1}{n-1} \right]$$

x étant la fraction accomplie de la réaction complète et on peut calculer toute une série de durées de réaction t_{25} ou $t_{1/4}$, t_{33} ou $t_{1/3}$, t_{66} ou $t_{2/3}$, etc... ou de rapports de durées de réaction, par exemple : $t_{50}/t_{25} = 2,41, 3,00$ ou $3,86$ suivant que n est égal à 1, 2 ou 3, etc.

Ces méthodes « par intégration » se prêtent à toute une série de variantes plus ou moins heureuses que j'ai eu l'occasion d'examiner en détail (12). Elles sont encore très utilisées et il faut le regretter car elles ont un grave défaut. Elles sous-entendent en effet, que l'ordre est nécessairement entier, ce qui mène à beaucoup d'erreurs. Il serait évidemment facile de les adapter au cas général où l'ordre peut avoir une valeur quelconque, mais elles y perdraient leur principal intérêt c'est-à-dire leur simplicité et leur rapidité d'application.

La méthode différentielle de Van t'Hoff est beaucoup plus générale et surtout beaucoup plus *directe*. Soit comme précédemment :

$$v = - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

d'où on calcule bien facilement :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^n$$

v_1 et c_1 correspondant à un instant t_1 , v_2 et c_2 correspondant à un instant t_2 . Van t'Hoff conseille de calculer directement l'ordre de réaction grâce à l'expression :

$$n = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}$$

D'une manière plus générale on a l'expression : $\log v = n \log c + c^{\text{te}}$ et il me paraît prudent de tracer cette courbe pour un grand nombre de valeurs, par exemple de 5 en 5 0/0 de la réaction totale du début au point final de celle-ci. Ce procédé a de nombreux avantages (12) :

1° Si la réaction admet un ordre, la courbe est une droite dont la pente est précisément égale à l'ordre, qui se trouve ainsi déterminé directement qu'il soit entier ou fractionnaire ;

2° Toute anomalie éventuelle dans le cours de la réaction se remarque immédiatement ;

3° La vitesse initiale, donnée essentielle, est immédiatement déterminable par extrapolation d'une droite alors que, sur la courbe expérimentale (donnant la composition du milieu en fonction du temps), cette extrapolation est toujours aléatoire ;

4° On détermine donc facilement les deux données fondamentales v_0 et n qui, avec c_0 , décrivent *complètement* l'expérience considérée. Ceci est particulièrement avantageux. En effet, il est impossible, dans une publication, de donner tous les résultats des mesures. On devra se contenter de résumer chaque expérience par quelques chiffres. Or, donner quelques rapports de « durées de réaction » ne signifie pas grand chose ; c'est choisir *a priori*, quelques chiffres parmi beaucoup d'autres et les résultats expérimentaux seront souvent inutilisables pour tout autre que l'auteur des mesures qui a la précaution de conserver ses courbes. Au contraire, il est toujours possible de reconstruire entièrement une courbe si on connaît c_0 , v_0 et n .

Ce procédé très simple est donc beaucoup plus sûr que les procédés dérivés de la méthode par intégration. Malheureusement, il est d'une application longue. Il est en effet nécessaire pour déterminer les vitesses v de tracer les tangentes à la courbe expérimentale. Ce procédé graphique n'a pas d'autre part la réputation d'être très précis. En fait, sur une courbe dessinée avec soin et à une échelle convenable, ce procédé reste plus précis que les procédés usuels. J'en donnerai deux exemples [cf. (12)] :

1° Sur une même courbe expérimentale $c = f(t)$, quatre déterminations graphiques différentes de l'ordre donnent :

$n = 1.90 \quad 1.86 \quad 1.92 \quad 1.95$ soit en moyenne 1.90 ± 0.05 . J'admettrai par mesure de sécurité $n = 1.90 \pm 0.1$;

2° Sur deux courbes expérimentales d'allures très voisines, examinons comment la différence se marque pour le procédé d'intégration et pour le procédé que je préconise de détermination directe de l'ordre. La première méthode, grâce à l'équation :

$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right]$ (soit $n = 2$) donne $k = 5,604 \cdot 10^{-5} \pm 2.5 \text{ 0/0}$ pour une courbe et $k = 5,633 \pm 10^{-5} \pm 1.3 \text{ 0/0}$ pour l'autre. Le procédé direct donne $n = 1.80 \pm 0.1$ et $n = 2.1 \pm 0.1$.

Mais l'équation $\log v = n \log c + c^{\text{te}}$ se prête à une autre possibilité. Si au lieu de considérer une seule expérience on considère une série d'expériences faites à la même température, on peut écrire :

$$\log v_x = n \log c_x + \text{constante}$$

x étant un taux de décomposition quelconque. Or, il peut fort bien arriver que l'ordre n donné par chacune des courbes $c = f(t)$ ne soit pas le même que l'ordre donné par l'équation précédente pour l'ensemble des expériences faites à la même température. On est donc amené à compléter la définition de Tolman et Kassel en définissant *deux ordres pour une même réaction* (12) :

1° L'ordre n que j'ai proposé d'appeler « ordre en fonction du temps » ;

2° L'ordre n' qu'on pourrait appeler « ordre en fonction des concentrations ».

En fait, j'attache plus d'importance à l'ordre donné par l'équation $\log v_x = n \log c_x + \text{constante}$, quand on y introduit les données initiales c_0 et v_0 . En effet, ces données sont les seules qui correspondent à un milieu pur et parfaitement connu; dès que les produits initiaux ont commencé de réagir, des produits de réaction apparaissent qui peuvent compliquer, soit chimiquement, soit physiquement, le mécanisme fondamental. Aussi ai-je proposé de considérer, à côté de l'ordre n en fonction du temps, l'ordre n_0 que j'appellerai *ordre en fonction des données initiales* ou, pour être plus concis, *ordre vrai* (*).

Ces considérations élémentaires se révèlent comme très utiles dans la pratique. Elles m'ont permis de débrouiller le problème de l'ordre de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde (8) et de montrer qu'en fait tous les résultats expérimentaux d'origine différente qu'on possède sur cette question sont remarquablement d'accord, alors que Hinshelwood et ses collaborateurs (13) (14) et Kassel (15) qui avaient antérieurement étudié cette question, croyaient à des divergences notables (cf. § 11).

4. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE:

Le second facteur important et très généralement étudié est la température. De l'influence de la température sur la vitesse de la réaction on déduira une grandeur essentielle : l'énergie d'activation E . Mais pour calculer cette énergie, il nous faut disposer d'une équation reliant E et la température T .

L'équation la plus simple est celle d'Arrhénius qui est bien connue :

$$\ln K = B - \frac{E}{RT}$$

(*) En proposant ce nom, j'ai cherché à prévenir le chimiste que l'ordre en fonction du temps, qui est le seul qu'on considère généralement, est une donnée moins directe que celui qui correspond exclusivement au milieu initial. Ce terme peut prêter à discussion. Pour le chimiste qui s'intéresse à la réaction globale, les réactions des produits formés pendant l'évolution du milieu peuvent avoir autant d'importance que les processus initiaux. Il est évident d'autre part qu'au point de vue de la cinétique, il est utile de distinguer les réactions initiales des processus accessoires.

$\ln$ désignant un logarithme népérien, K étant la constante de vitesse, B une constante qu'on appelle souvent « constante d'action » et R la constante universelle des gaz soit 1,986 quand E est exprimé en cal. g. En portant $\ln K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ on doit obtenir une droite, dont la pente est égale à E .

Cette équation est très souvent vérifiée, du moins en première approximation. Il arrive cependant qu'elle ne le soit pas du tout. Nous verrons que c'est l'indice d'une réaction en chaînes longues et nous verrons comment on peut interpréter ce phénomène (cf. § 12 B).

Cependant, l'équation d'Arrhénius est *empirique*. On ne peut pas considérer comme une démonstration le raisonnement qui assimile la molécule activée à une forme tautomère de la molécule initiale en équilibre avec celle-ci. Pour les théories modernes, la molécule active ne se différencie de la molécule normale que par son énergie interne. Pour soumettre au calcul cette hypothèse actuellement fort vraisemblable, on est tenu de faire de nouvelles hypothèses de détail sur le processus d'activation.

D'une manière générale, on parvient à une équation théorique de la forme :

$$\ln K = \text{constante} + N \ln T - \frac{E}{RT}$$

le coefficient numérique N dépendant des hypothèses admises.

La forme particulière la plus simple de cette équation générale est celle qu'on pourrait appeler l'équation d'Arrhénius-Hinshelwood où $N = 1/2$. Calculée par Hinshelwood (16) elle ne se distingue de l'équation primitive d'Arrhénius que par le terme $1/2 \ln T$ qui, pour des températures inférieures à 1000° K, varie trop peu pour que la relation $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ s'écarte sensiblement de la variation linéaire.

Hinshelwood a montré qu'on parvient à cette équation, en admettant l'une ou l'autre des hypothèses suivantes :

a) Sera efficace tout choc tel que la vitesse relative des deux molécules suivant la ligne des centres correspond à une énergie cinétique supérieure à un seuil d'énergie E .

b) Sera efficace tout choc pour lequel une énergie supérieure à E sera localisée sur un seul degré de liberté (*).

c) Sera efficace tout choc pour lequel une énergie supérieure à E sera répartie sur plusieurs oscillateurs, l'énergie minima nécessaire à chacun d'eux pour qu'il y ait réaction étant bien définie.

(*) On sait que le nombre total de « degrés de liberté » d'un système est défini comme le nombre de variables indépendantes permettant de définir complètement ce système au sens de la mécanique classique. L'énergie de translation dans une direction ne fait intervenir qu'un seul « terme carré ». Pour un vibrateur, chaque degré de liberté fait intervenir deux termes carrés, l'un correspondant à l'énergie cinétique de vibration, l'autre à l'énergie potentielle de vibration.

Mais beaucoup d'autres hypothèses sont possibles et il semble bien que les conditions précédentes soient arbitraires. Kassel (6) a traité le problème d'une façon beaucoup plus générale en admettant les conditions simultanées suivantes :

a) sera inefficace tout choc pour lequel l'énergie « distribuée d'une façon quelconque entre F degrés de liberté sera inférieure à un certain seuil E.

b) pour les chocs d'énergie $\epsilon > E$, la réaction sera seulement *probable* et d'autant plus probable que la différence $(\epsilon - E)$ sera plus grande. Kassel montre d'ailleurs que la forme exacte de la variation de la probabilité de réaction en fonction de $(\epsilon - E)$ n'a pas beaucoup d'importance.

Ces hypothèses qui, à priori, paraissent les plus vraisemblables mènent à une valeur notable du coefficient N. En principe donc, pour déterminer E il faudra porter $(\ln K - N \ln T)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ en cherchant par tâtonnements la valeur qu'il faut attribuer à N pour qu'on obtienne une droite (dont la pente donnera E). L'équation de Kassel, qu'on peut écrire sous la forme :

$$E = R \frac{(\ln k - \ln k') - N (\ln T - \ln T')}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}}$$

montre donc que la courbe $E = f\left(\frac{1}{T}\right)$, n'est pas rigoureusement une droite mais qu'elle possède une légère courbure. Ainsi, pour la décomposition thermique de HI étudiée très précisément par Bodenstein, puis d'autres auteurs, entre 280° et 510°C, Kassel (6) a pu calculer

$$N = 16 \text{ et } E = 43.7 \text{ Kcal.}$$

alors que l'application brutale de l'équation empirique d'Arrhénius donne une valeur de l'énergie d'activation variant de 41 à 48 Kcal., suivant la zone de température considérée.

Mais il est rare, dans la pratique, que l'application de cette seconde approximation de l'équation d'Arrhénius soit possible. Ou bien les résultats sont trop peu précis pour qu'on puisse distinguer une courbe très aplatie d'une droite, ou bien, et c'est le cas le plus fréquent, la zone de température explorée est trop restreinte. Celle-ci dépasse rarement 100° car il arrive souvent qu'il n'est pas possible d'explorer commodément une zone plus étendue, le coefficient thermique (*) de la réaction étant tel que l'intervalle de température est étroit au delà duquel la réaction progresse trop lentement ou trop vite pour être mesurable.

Ainsi donc, on doit se contenter généralement de déterminer une

(*) On appelle « coefficient thermique » d'une réaction, le rapport entre les constantes de vitesse déterminées pour deux températures T et T + 10° C. On le représente par Q_{10} . Il est généralement de l'ordre de 2.

énergie apparente E' laquelle, comme le montre l'exemple précédent, peut différer de quelques Kcal de l'énergie réelle E .

Pour en finir avec cette question, je signalerai que la détermination de l'énergie d'activation semble se compliquer du fait de résultats récents de l'école d'Hinshelwood d'après lesquels E varierait avec la concentration étudiée. Ce phénomène, s'il se confirme, paraît difficile à expliquer. J'aurai l'occasion de revenir sur ce nouveau problème en parlant de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde.

A côté de ces deux facteurs (concentration et température), qui restent les plus importants, toute une série d'autres mesures ou d'autres phénomènes peuvent nous aider à analyser le mécanisme d'une réaction. J'en distinguerai cinq catégories, cette classification ayant surtout pour but la clarté de l'exposé car, en fait, ces différents modes d'étude interfèrent fréquemment entre eux. J'examinerai donc :

- 1) l'analyse qualitative et quantitative des *produits finaux* de la réaction,
- 2) les études ayant pour but de rechercher les *produits intermédiaires* éventuels de la réaction,
- 3) les études portant sur la vitesse de réaction en présence des *produits systématiquement ajoutés*,
- 4) l'étude de l'*influence des radiations* sur les réactions,
- 5) l'analyse des *radiations émises* par le milieu réagissant.

5. — ETUDE DES PRODUITS FINAUX DE LA RÉACTION.

Je n'insisterai pas sur ce point dont l'intérêt est évident et bien connu. Je me contenterai de signaler l'avantage qu'il y aurait à augmenter la précision de nos méthodes en ce qui concerne l'analyse des gaz, soit spectroscopiquement, soit par tout autre moyen. Nous verrons que la détermination de traces de substances dans les produits finaux apporterait de très précieux renseignements sur le mécanisme de nombreuses réactions. On est en effet actuellement amené à admettre pour de nombreuses réactions l'existence de certains processus dits « de rupture » n'intervenant que très rarement (donc ne donnant naissance qu'à des traces chimiquement indosables de produits finaux) mais dont l'influence est capitale sur le mécanisme tout entier.

6. — ETUDE DES PRODUITS INTERMÉDIAIRES.

On sait quel effort a été fait dans ce sens par les chimistes et combien de techniques ingénieuses ont été employées, toutes dérivant d'ailleurs du procédé bien connu du tube « chaud-froid » de Henri Sainte-Claire Deville. Le principe de ces méthodes est

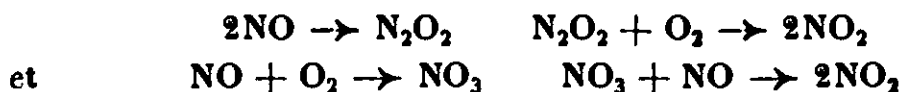
d'immobiliser le milieu en voie d'évolution par une « trempe » brutale. Ce procédé reste indirect cependant et, d'autre part, il ne permettra de déceler que des individus chimiques déjà suffisamment stables et en quantités sensibles. Certains de ces produits intermédiaires particulièrement instables et, de ce fait même, dont le rôle est capital, échapperont à cette méthode.

Je signalerai, à titre d'exemple, à propos de tout cet ensemble de travaux, l'œuvre considérable de Bone (17) et de ses élèves à Londres qui, continuant de Dixon, de 1900 à l'heure actuelle, se sont attachés à l'étude des produits intermédiaires dans la combustion des hydrocarbures. Je signalerai aussi les innombrables travaux suscités surtout aux Etats Unis d'Amérique par l'industrie du cracking qui ont fourni récemment à Egloff la matière d'un gros livre (1937). Tous ces travaux ne sont malheureusement pas toujours utilisables pour l'étude du mécanisme des réactions. Beaucoup de chimistes en effet, se fondant exclusivement sur cette recherche des produits intermédiaires et négligeant l'étude des facteurs physiques, se sont attachés à déterminer ce que Bone (16) a appelé la « marche » d'une réaction par opposition à son « mécanisme » au sens moderne du terme. C'est ainsi qu'on ne sait généralement pas dans beaucoup de ces travaux si la réaction se fait en phase homogène ou à la surface des récipients, ni quelles sont exactement les conditions de concentration et de température. Cette distinction entre la « marche » et le « mécanisme » d'une réaction paraît d'ailleurs vaine; la nature des produits intermédiaires et leurs modes de formation sont inséparables du mécanisme. La preuve en est que la « théorie de l'hydroxylation » proposée par Bone en 1927 pour expliquer l'oxydation des hydrocarbures se heurte, du point de vue cinétique, à des objections insurmontables. C'est Norrish (18) qui a été le premier à donner en 1935 l'interprétation cinétique des résultats expérimentaux de Bone dans le cas de la combustion du méthane (cf. § 12). Un peu plus tard, Ubbelohde (19) proposait un mécanisme général pour la combustion de tous les hydrocarbures, ce mécanisme rendant compte à la fois de la formation des peroxydes révélés par l'étude des produits intermédiaires et des caractéristiques cinétiques de ces réactions.

Les spectres, et tout spécialement les *spectres d'absorption*, fournissent une seconde méthode très précieuse à l'étude des produits intermédiaires. Cette méthode a le grand avantage de ne pas déformer l'objet qu'elle observe, du moins lorsqu'on évite d'employer des sources émettant dans l'ultra-violet lointain, région du spectre qui compliquerait la réaction thermique étudiée d'une réaction photochimique. Malheureusement, cette méthode n'est pas générale soit que les substances étudiées n'absorbent pas dans le visible ou le proche ultra-violet comme c'est généralement le cas pour les carbures d'hydrogène par exemple, soit que le spectre soit trop complexe, pour qu'on puisse s'en servir à la caractérisation de corps nouveaux.

La méthode spectroscopique a été largement utilisée. Je citerai quelques exemples. Soit la découverte du radical ou plus exac-

tement de la molécule instable (*) de monoxyde de soufre SO dans la dissociation de SO₂, molécule décelée spectroscopiquement par Victor Henri et Wolff (20) en 1929 et isolée en quantité notable à basse température par Schenck en 1933 (21). Je signalerai aussi un travail récent de J. Weiss (cf. 23) qui fournit des arguments directs en faveur de l'existence du groupement très éphémère HO₂ que les recherches de cinétique chimique ont mené à supposer à diverses reprises dans la combustion de l'hydrogène où il jouerait un rôle essentiel. C'est par spectroscopie également que Bodenstein (24) a pu faire un choix entre les deux schémas cinétiques :



qui, cinétiquement, rendent compte l'un et l'autre de la combustion de l'oxyde d'azote. Il se trouve que NO₃ a un spectre d'absorption très net qui fait défaut dans le spectre du mélange réagissant NO + O₂. C'est un argument important en faveur du premier schéma.

A propos des produits intermédiaires des réactions, un progrès considérable a été fait récemment depuis que les *radicaux libres* nous sont devenus expérimentalement accessibles et maniables (22) (27). Je résumerai très brièvement cette importante question.

Les chimistes avec beaucoup de prudence ont longtemps manifesté une certaine répugnance à l'idée d'admettre qu'un atome ou un radical, nécessairement extrêmement actifs, puisse exister réellement. La découverte des composés stables du carbone trivalent par Gomberg (1900) ne contredisait pas directement cette idée. Il semble bien que ce soit les célèbres expériences de Langmuir (1912-1914) sur l'hydrogène atomique qui aient le plus contribué à modifier cette opinion. Depuis cette époque, les spectroscopistes ont confirmé l'existence, extrêmement brève mais réelle, de toute une série d'atomes et aussi de radicaux libres. En effet, les principes théoriques de la spectroscopie permettent de remonter de l'analyse d'un spectre de bandes à la constitution des corps qui en sont responsables, du moins, dans l'état actuel de la spectroscopie théorique, quand ceux-ci contiennent au maximum quatre atomes. On a pu ainsi affirmer l'existence des radicaux ; OH, CH, NH, NH₂, etc...

Grâce aux expériences de Paneth et Hofeditz (1929) (25) un nouveau pas était franchi : les radicaux devenaient maniables. Je rappelle l'expérience désormais classique de Paneth et Hofeditz. Un courant gazeux très dilué de Ph(C₂H₅)₄ traverse un tube de verre à l'abri de toute contamination par l'oxygène atmosphérique. En

(*) La question a été discutée par Cordes et Schenck (21) de savoir si SO doit être considéré comme un radical ou comme une molécule normale. Cette discussion est intéressante car elle montre bien que la définition du « radical libre » n'est pas immédiate. Concernant cette définition, on pourra consulter les rapports de Lowry, Sugden, Steiner, Belchetz, etc... au Meeting of the Faraday Society de 1933 (22).

chauffant le tube en un point, la pyrolyse du produit organo-métallique dépose un « miroir » de plomb disposé en anneau sur la paroi interne. En chauffant un autre point de tube à quelques centimètres en amont du premier miroir, on obtient un second dépôt de plomb mais — et c'est là l'intérêt de cette expérience — on observe la dissolution en quelques minutes du premier miroir, quoique le gaz soit froid à cet endroit. Il semble bien qu'il n'y ait qu'une seule interprétation possible de ce phénomène. Les radicaux C_2H_5 libérés par la pyrolyse du plomb-tétraéthyl subsistent à l'état libre assez longtemps pour venir dissoudre le miroir à une distance qui peut attendre 10 à 15 cm en aval de leur point de naissance.

Ces expériences ont été reprises par différents auteurs et tout spécialement par F. O. Rice (26) (27) qui avec ses nombreux collaborateurs, de 1931 à 1936, en a tiré un grand parti, soit en mesurant la durée de vie du radical CH_3 (qui est de l'ordre de $1/1000$ de seconde), soit en faisant la preuve que toute une série de molécules organiques se décomposent thermiquement en donnant naissance à des radicaux libres, soit en déterminant par une méthode ingénieuse l'énergie d'activation de l'acte primaire de différentes réactions complexes (cf. § 11).

Cependant, cette méthode nécessite de chauffer les produits étudiés à haute température (800° - $1000^\circ C$) et Kassel en 1932 a formulé des réserves, en faisant remarquer que ces températures sont nettement supérieures à celles où l'on doit se placer généralement (400° à $600^\circ C$) pour pouvoir mesurer la vitesse de décomposition des produits organiques.

Une autre méthode analogue à celle de Paneth, mais moins commode et moins générale, a permis dès 1933 de réfuter cette objection. Horn, Polanyi et Style (28) utilisent un courant très dilué de CH_3Cl qui pénètre dans une atmosphère également très diluée de Na; la réaction $CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + CH_3$ se fait, et le radical CH_3 entraîné par le gaz inerte déclenche à quelques centimètres de son point de naissance la réaction de synthèse du gaz HCl à partir du mélange $H_2 + Cl_2$.

Enfin plus récemment (1935), Patat et Sacchse (29) ont mis au point une nouvelle méthode qui non seulement permet de décélérer les radicaux libres aux environs de 500° mais permet également d'en estimer la concentration. En 1930, L. Farkas, Geib, Harteck et Sacchse ont étudié (7) en détail la réaction de conversion du parahydrogène et orthohydrogène. On sait que ces deux variétés de l'isotope 1 de l'hydrogène diffèrent seulement par l'orientation relative des « spins » nucléaires qui sont parallèles pour l'orthohydrogène et antiparallèles pour le parahydrogène. La conversion d'une variété dans l'autre est « interdite » par les règles de sélection de la mécanique quantique : elle ne se fera que grâce à l'intervention d'un champ extérieur qui, à l'échelle moléculaire, sera celui de l'atome d'hydrogène. Le mécanisme de la conversion est donc $H + H_2 \text{ para} \rightarrow H + H_2 \text{ ortho}$. La vitesse de cette réaction se mesure commodément, grâce à la méthode de Bonhoeffer et Harteck, par mesure de la conductivité thermique du mélange. On peut déduire de cette vitesse la concentration en atomes d'hydrogène. Patat et

Sacchse ont exploité cette réaction pour décélérer les radicaux CH_3 et en déterminer la concentration approximative. En effet, les radicaux CH_3 au contact de H_2 réagissent et donnent $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$; de la concentration en atomes H on peut donc déduire la concentration du radical méthyl.

La méthode des miroirs elle-même se prête d'ailleurs à un perfectionnement proposé par Leighton et Mortensen (64) qui en augmente beaucoup la sensibilité. C'est ainsi que Burton, Ricci et Davis (1940) (30) font passer un courant gazeux dilué d'acétaldéhyde sur un miroir de Radium D (radioplomb de longue période). En aval du point de dissolution du miroir, le tube est chauffé et des traces chimiquement indécélables de plomb entraîné se déposent. Il est facile de dissoudre ce dépôt dans l'acide nitrique et d'en mesurer l'activité. Burton, Ricci et Davis ont fait ainsi la preuve qu'à 500° (température à laquelle l'acétaldéhyde se décompose lentement) le milieu réagissant contient des quantités sensibles de CH_3 . La plus basse température pour laquelle cette démonstration avait été faite par F. O. Rice était de 750°C .

Je signalerai enfin que l'étude des radicaux est sans doute accessible par d'autres méthodes. Fraser a projeté d'y appliquer la méthode des rayons moléculaires de O. Stern, Conrad emploie la méthode du spectrographe de masse. Mais ces méthodes sont manifestement beaucoup moins simples que les méthodes précédentes.

Les résultats de toutes ces études sur les radicaux libres sont très abondants. Il faudrait les soumettre à une discussion très serrée car on a affirmé un peu hâtivement l'existence de toute une série de radicaux, existence qui, pour beaucoup d'eux, reste très discutable. Il semble bien qu'on ait tendance actuellement à se montrer plus prudent. Toutefois, dans la liste déjà longue des radicaux prétendument décelés, certains paraissent absolument sûrs comme CH_3 , C_2H_5 (Paneth, F.-O. Rice) (26) (27) et CH_2 (Belchetz) (31) (32).

6. — ETUDE DE LA RÉACTION EN PRÉSENCE DE PRODUITS SYSTÉMATIQUEMENT AJOUTÉS AU MILIEU RÉACTIONNEL.

Je dis bien « produits systématiquement ajoutés », car il faudra toujours se méfier d'*impuretés* insidieusement présentes dont l'influence peut être capitale. Ce phénomène est fréquent et on le connaît depuis longtemps. A l'époque de Van t'Hoff, à la suite des travaux classiques de Dixon et de Baker sur l'influence des traces d'humidité sur la vitesse de certaines réactions (combustion de CO, dissociation de NH_4Cl en phase gazeuse, action de H_2S sur les sels des métaux lourds, etc...), on a même développé la théorie qualitative dite de la « catalyse généralisée » d'après laquelle seules réagiraient les molécules entrant en contact avec un produit toujours présent à l'état des traces dans le milieu réagissant. On expliquait ainsi l'énorme différence entre le nombre de chocs et la vitesse des réactions. En fait, cette influence des traces, spécialement des traces d'humidité, n'est pas un phénomène général et Bodenstein (33) a montré qu'il n'y a que quelques réactions (la

combustion de CO par exemple) qui sont inhibées par une dessiccation poussée. Si cette théorie de la catalyse généralisée n'est donc pins retenue, il n'en est pas moins vrai qu'il faudra toujours s'assurer de l'influence des impuretés inévitables. Beaucoup de travaux sont sans intérêt pour lesquels on n'a pas pris ce soin. L'influence peut être considérable. C'est ainsi que j'ai observé qu'il suffit de $\frac{1}{100.000}$ d'oxygène dans l'acétaldéhyde pour doubler la vitesse de la décomposition thermique de cette molécule et lui donner une allure tout à fait différente de son allure normale (34).

Mais à côté de l'influence des traces on étudiera la réaction en présence de quantités notables de corps étrangers. On peut à ce sujet distinguer deux groupes de corps, bien que cette distinction ne soit pas toujours facile dans la pratique. Je distinguerai les produits chimiquement inertes et les produits chimiquement actifs.

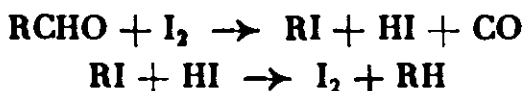
Dans les processus quasimonomoléculaires purs les gaz inertes (hélium, argon, azote, hydrogène) n'interviendraient que physiquement pour augmenter le nombre de chocs, c'est-à-dire pour diminuer le temps moyen s'écoulant entre deux chocs. Ce rôle des gaz inertes est un des plus solides soutiens de la théorie de Lindemann (cf. conférence de M. Petit). En fait, on est actuellement beaucoup moins sûr de la valeur de cet argument depuis qu'on a de sérieuses raisons de penser (35) (55) que les exemples d'Hinshelwood (décomposition du diéthyl et diméthyléthers, décomposition de l'acétone, etc...) sont des réactions complexes mettant en œuvre toute une série de processus élémentaires.

Parmi les gaz inertes, il faut compter les produits finaux de la réaction. J'aurai l'occasion d'en dire quelques mots tout à l'heure en discutant du mécanisme de décomposition de l'acétaldéhyde. Il paraît fort vraisemblable qu'ils puissent intervenir physiquement pour aider aux processus de recombinaison des atomes ou radicaux libres, c'est-à-dire aux processus très importants de « rupture de chaînes ».

D'autre part, on peut également étudier une réaction en présence de corps manifestement actifs chimiquement, activité qui se manifeste très simplement par le fait qu'à la fin de la réaction ces corps se retrouvent complètement transformés. On s'efforcera ainsi, soit de déclencher une réaction qui normalement ne se ferait pas, soit de détourner la réaction de sa voie normale. Ce genre d'expérience se prête évidemment à de multiples possibilités puisque, théoriquement du moins, on peut étudier une réaction en présence de n'importe quel corps. Pour que de telles expériences soient profitables, on doit se placer dans les meilleures conditions possibles d'interprétation. On se limite donc à étudier l'interaction de réactions qui séparément sont déjà assez bien connues. Remarquons d'ailleurs que, malgré cette limitation, l'analyse du mécanisme d'une réaction devient une vaste entreprise puisque, pour chaque mélange étudié, il faudra déterminer l'influence et des concentrations et de la température.

Ce genre d'expériences n'est pas encore très développé, le principal effort s'étant évidemment porté sur l'analyse des faits les plus simples c.à.d. sur les réactions des corps purs. Mais on peut attendre beaucoup semble-t-il de ces expériences, la cinétique de chaque réaction pouvant en principe servir de recoupement au schéma cinétique de tout autre réaction. Je signalerai à ce propos les travaux d'Hinshelwood (36) et collaborateurs, de Norrish et collaborateurs (37) sur l'influence de NO_2 sur la réaction du gaz tonnant, les atomes d'oxygène provenant de la décomposition de NO_2 provoquant l'explosion de mélanges qui normalement dans les conditions d'expérience réagissent lentement. Je citerai également les recherches d'Allen et Sickmann (38) qui déclenchent par l'azométhane la décomposition thermique de l'acétaldéhyde vers 300°C , c.à.d. à une température où ce dernier produit est normalement stable. Non seulement ce résultat permet de conclure à l'importance du rôle des radicaux CH_3 issus de l'azométhane mais, comme nous le verrons bientôt, il fournit de précieux renseignements quantitatifs sur le mécanisme de cette décomposition (cf. § 11).

Cependant cette distinction entre produits inertes et produits chimiquement actifs, n'est pas toujours facile à établir dans la pratique. C'est tout le problème de la *catalyse en phase homogène* (39). J'en prendrai comme exemple les nombreuses études sur le rôle des halogènes et plus spécialement de l'iode sur la vitesse de décomposition thermique des vapeurs organiques. L'expérience montre qu'en présence d'iode l'énergie d'activation de la réaction se trouve notablement diminuée ; la réaction va plus vite. En fin de réaction, on retrouve l'iode à l'état où on l'y a mis c'est-à-dire intégralement à l'état libre. Deux mécanismes ont été proposés pour rendre compte de ce phénomène. Hinshelwood et Bairstow (40) considèrent que la molécule d'iode donne avec la molécule organique une association très brève telle que les liaisons C-C deviennent plus fragiles. D'un autre côté, Faull et Rollefson (41) considèrent que la molécule d'iode réagit chimiquement ; on aurait avec les aldéhydes par exemple le mécanisme suivant :



Sans entrer dans le détail de cette discussion, il semble bien que cette dernière interprétation soit plus vraisemblable, Faull et Rollefson ayant montré spectrographiquement que bien qu'on retrouve intégralement l'iode à l'état libre en fin de réaction, la concentration de l'iode décroît manifestement au cours de la réaction et surtout au début. J'examinerai tout à l'heure un second exemple de catalyse homogène qui a pris beaucoup d'importance dans ces dernières années et pour lequel on ne sait pas encore si le corps étranger réagit chimiquement ou physiquement : c'est le cas des « catalyses négatives » par l'oxyde d'azote NO (42) (cf. § 11).

Les cas ne sont donc pas nombreux où on connaisse le rôle exact d'un catalyseur en phase gazeuse. Je crois bien qu'à l'heure

actuelle le seul cas bien connu, et par là même extrêmement intéressant, soit celui de l'oxygène qui accroît nettement la vitesse de la conversion du parahydrogène et orthohydrogène [L. Farkas et Sacchse (43)]. La molécule d'oxygène agit ici exclusivement par son paramagnétisme, jouant ainsi le rôle de l'atome H dont j'ai parlé précédemment; en effet, tout gaz paramagnétique tel que NO par exemple ou l'atome d'iode, déclenche ou accélère cette conversion.

7. — INFLUENCE DES RADIATIONS SUR LES RÉACTIONS.

L'étude systématique de l'influence du rayonnement sur la vitesse et la marche des réactions constitue toute la *photochimie*. Spectroscopie, photochimie et cinétique chimique sont étroitement associées. La spectroscopie théorique permettant d'interpréter le détail du processus de l'activation photochimique, la photochimie apportant de précieux et nouveaux renseignements sur le mécanisme des réactions et plus spécialement sur les processus de départ des réactions, la cinétique permettant de débrouiller l'écheveau des processus élémentaires qui très généralement succèdent au processus primaire aussi bien pour la réaction thermique que pour la réaction photochimique.

Il n'est pas question de résumer ici, même très brièvement, ce chapitre important de la chimie physique. Je rappellerai simplement que l'acte photochimique se fera, soit par dissociation, comme l'a découvert J. Franck (1925), soit plus généralement par ce processus découvert par V. Henri (1924) qu'il a appelé *prédissociation*. L'analyse du spectre permettra de distinguer entre les deux phénomènes. D'autre part, d'après le principe fondamental de l'équivalence photochimique d'Einstein (1905), une réaction photochimique pure se fera avec un rendement quantique (*) égal à l'unité et sa vitesse sera indépendante de la température. En fait, là encore, les réactions photochimiques pures sont exceptionnelles et l'étude des écarts entre les faits observés et la théorie permettra de conclure, soit à l'existence de processus inverses du processus primaire (rendements quantiques inférieurs à 1), soit à l'existence de processus de propagation de réaction par chaînes courtes ou longues (rendements quantiques supérieurs à 1). Au total, toute recherche photochimique comportera donc la détermination du rendement quantique en fonction de la température et en fonction de la longueur d'onde. C'est un long et délicat travail généralement traité dans des laboratoires spécialisés. Je ne sais si c'est là qu'il faut chercher la raison qu'à ma connaissance les photochimistes et les cinétistes travaillent généralement chacun de leur côté. Le premier exemple d'une interprétation synthétique des résultats photochimiques et thermiques est en effet tout récent (1939). On le doit à Taylor, Burton et Davis (44), qui ont tenté de rassembler les nombreux travaux parus sur la cinétique thermique et photochimique de la décomposition de l'acétaldéhyde et de leur

(*) Le rendement quantique étant défini comme le nombre de molécule grammes réagissant par $6,06 \cdot 10^{23}$ quanta absorbés.

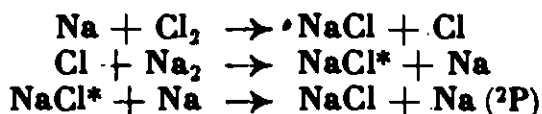
donner une interprétation cohérente. Nous retrouverons plus tard cette question (cf. § 11).

Pour clore ce paragraphe, je signalerai simplement pour mémoire les travaux développés par différents auteurs et en particulier par Mund, qui ont entrepris de substituer les rayons α aux radiations lumineuses pour analyser le mécanisme des réactions. Il semble bien que cette méthode ne contribue pas à simplifier un problème déjà fort complexe, les rayons α entraînant des effets secondaires qui sont autant de complications nouvelles.

8. — ANALYSE DES RADIATIONS ÉMISES PAR UN MILIEU RÉAGISSANT.

Une orientation plus récente est l'analyse des rayonnements émis spontanément par les réactions. Ce sont les travaux des spectroscopistes qui se sont attachés à l'analyse des spectres des flammes et d'une manière générale des chimiluminescences. L'importance de ces travaux tient à ce qu'ils fournissent des renseignements détaillés non seulement sur l'identité des produits intermédiaires de la réaction (au même titre que l'étude des spectres d'absorption), mais aussi sur l'état énergétique de ces atomes ou radicaux. C'est ainsi qu'on a pu établir que le radical OH dans la réaction du gaz tonnant se trouve à un état quantique de rotation anormalement élevé. Ces résultats sont donc tout particulièrement précieux à l'analyse fine du phénomène de choc moléculaire.

Je mentionnerai spécialement les résultats de Polanyi (45) et de ses collaborateurs sur l'étude des réactions du type $RX + Na$ (RX étant un halogénure d'alkyl), grâce à une méthode ingénieuse où l'analyse du spectre émis par ces réactions joue un rôle important. Dans le cas particulièrement simple de la « combustion » du sodium dans le chlore, Polanyi a pu établir le schéma de la réaction qui serait le suivant :



(l'astérisque désignant les molécules activées c'est-à-dire à un niveau énergétique très élevé). Il faut souligner l'importance de ces travaux qui ont permis de montrer que les processus mettant en œuvre des radicaux ou atomes libres sont liés à une énergie d'activation, faible sans doute (de 5 à 15 K cal comme ordre de grandeur) mais qui *n'est pas nulle* comme on pouvait le croire à *priori*. Cet important résultat expérimental recoupe les conclusions des calculs théoriques modernes.

Cependant on croyait que ce genre d'études était limité aux réactions chimiluminescentes qui sont en nombre restreint. Il semble bien qu'on doive réformer notre opinion à ce sujet. En effet, Audubert (46) a découvert grâce à des compteurs ultra-sensibles que toute une série de réactions, même des plus vulgaires comme la neutralisation d'un acide par une base par exemple, émettent des radiations très « dures » (de l'ordre de 2000 Å). Ces radiations sont d'ailleurs extrêmement rares, le rendement étant de l'ordre de 10^{-14} .

Malgré cela, une étude patiente et très délicate a permis récemment d'identifier les groupements actifs responsables de ces radiations ; par exemple la molécule d'azote activée dans la décomposition thermique des azotures (47).

Je crois que cette revue des méthodes les plus importantes de la cinétique chimique est à peu près complète. Pour être tout à fait complet il faudrait signaler quelques travaux, très intéressants d'ailleurs, qui utilisent soit l'étude de la vitesse des ultrasons dans un mélange en réaction, soit le deuterium et surtout des éléments radioactifs de synthèse comme « éléments marqués » facilement repérables. Ces méthodes sont certainement appelées à un grand avenir mais ceci nous entraînerait trop loin que d'en parler plus longuement.

9. — LE MODE OPÉRATOIRE.

Il n'est pas question de décrire les différentes méthodes dont je viens d'examiner le principe.

On étudie actuellement les réactions à l'état solide, liquide, gazeux et les réactions sur les surfaces solides.

Les recherches à l'état solide sont très rares. Je signalerai seulement l'étude par Cremer et Polanyi (48) de l'équilibre H_2 para $\rightleftharpoons$ H_2 ortho en phase solide et les recherches d'Audubert et Mouraour (49) sur la décomposition thermique des azotures.

Les réactions *en solution* ont été et sont encore très étudiées. Le mode opératoire est classique et particulièrement simple. Moelwyn-Hughes a publié en 1933 un exposé d'ensemble de cette question (50). Je ne m'y arrêterai pas longuement. Je signalerai seulement que la cinétique en solution se heurte à toute une série de difficultés qui tiennent essentiellement au fait que, si les théoriciens peuvent aborder assez commodément à l'heure actuelle l'étude des gaz, milieu parfaitement inorganisé, et l'étude des cristaux, milieu parfaitement organisé, ils sont encore à peu près complètement démunis devant l'état liquide. Nous ne savons pas ce qu'est l'état liquide à l'échelle moléculaire et les tentatives qui ont été faites par différents auteurs pour lui attribuer une structure micro-cristalline, suffisent à montrer combien la notion de choc dans les solutions est encore obscure.

Pour l'instant, la cinétique en solution prend pour *modèle* la cinétique en phase gazeuse et cherche à transposer les théories simples des processus bimoléculaire et monomoléculaire. C'est là assurément une approximation très grossière et d'autant plus lointaine que même dans le cas beaucoup plus accessible de la cinétique en phase gazeuse, les théories simples qui étaient en faveur voici une dizaine d'années paraissent actuellement insuffisantes. Je ne commenterai donc pas les premières conclusions auxquelles on est parvenu dans cette voie (distinction entre les réactions « rapides » et « lentes »). Je renvoie à ce sujet à la conférence qu'a fait Hinshelwood (51) en 1935 devant la Société Chimique.

Je ne dirai rien des réactions de surface qui sont étroitement

liées aux phénomènes d'adsorption et qui relèvent de méthodes et d'interprétations très spéciales.

Ainsi donc, c'est presque exclusivement sur les réactions en *phase gazeuse* que se concentre actuellement l'effort des cinétistes; les réactions d'un corps pur ayant une particulière importance et spécialement les décompositions thermiques de vapeurs organiques qui se font à des températures modérées où la vitesse de réaction peut être mesurée avec précision.

Deux modes opératoires sont classiques : la méthode du courant gazeux (52) et la méthode statique. La première, beaucoup moins précise, est presque complètement abandonnée et on ne l'applique plus que dans les cas où on ne peut faire autrement (recherche des radicaux libres par la méthode des miroirs, réactions $RX + Na$ de Polanyi, méthode des courants croisés).

La méthode statique (53) est simple, du moins en principe. Il s'agit de déterminer aussi précisément que possible la composition d'un mélange enfermé dans un volume porté à une température fixe et bien connue dans l'espace et dans le temps. On utilise comme thermostats soit des bains de corps purs en fusion (plomb, cadmium, soufre, etc.), soit des fours thermostatiques.

On s'efforcera toujours de déterminer la composition du mélange par quelque moyen physique, généralement par mesure de la variation de pression quand la réaction se fait avec variation du nombre des molécules. En effet, la détermination par analyse chimique de la composition du mélange est une méthode très longue. Elle présente de plus un autre inconvénient grave. Il faudra en effet utiliser toute une série de vases pour une même série de mesures. Or, il n'est pas du tout sûr que ce changement de récipients soit sans influence sur la vitesse des réactions étudiées.

Nous touchons ici à une difficulté qui, avec l'influence des traces d'impuretés, rendent les recherches de cinétique chimique en phase gazeuse expérimentalement très délicates.

Le rôle éventuel des traces d'impuretés nécessite l'utilisation de produits d'un très haut degré de pureté et l'utilisation de la technique du haut-vide. L'appareil doit être rigoureusement étanche et l'évacuation du vase-laboratoire doit être poussée à 10^{-5} mm Hg (53) : opérations minutieuses sans doute, mais faciles dans l'état actuel de la technique du vide.

L'influence des *parois* est beaucoup plus gênante. Il n'existe sans doute pas de réaction gazeuse qui soit rigoureusement indépendante de la paroi du récipient, même quand celle-ci est en matériel réputé inerte (verre, quartz ou porcelaine). En règle générale, toute réaction gazeuse est composée d'une part homogène et d'une part hétérogène. Aussi l'influence de la paroi peut se révéler de trois façons :

1° La vitesse de la réaction dépend très généralement du rapport *surface/volume* du récipient ;

2° La vitesse de la réaction dépend de l'*état de la paroi*.

3° Il arrive enfin que la vitesse soit sensible non seulement aux deux facteurs précédents mais aussi aux *dimensions absolues du récipient*. Ce dernier cas est, semble-t-il, beaucoup plus rare. J'y

reviendrai à propos des réactions en chaînes longues (cf. § 12 D).

L'influence du rapport surface/volume permet de départager, d'une façon généralement simple mais nécessairement assez grossière, ce qui revient à la réaction homogène de ce qui revient à la réaction hétérogène. On utilise des récipients dont le rapport surface/volume peut varier notablement (de 1 à 20 généralement) par remplissage avec des sphères ou des tubes de verre ou de quartz fondus, l'emploi de la poudre étant exclu. La vitesse de la réaction de surface est proportionnelle au rapport surface/volume, tandis que la réaction homogène en est indépendante. Ces essais sont d'une importance capitale et ont menacés de nullité beaucoup de travaux pour lesquels on ne s'est pas inquiété de cette influence. Pour qu'une réaction puisse être considérée comme homogène et suffisamment définie, il faudra faire la preuve : 1° que la part hétérogène est une faible fraction de la réaction totale ; 2° et surtout que réactions homogène et hétérogène sont *indépendantes* l'une de l'autre. Cette discussion est généralement délicate et dès qu'on examine d'un œil critique les très nombreux travaux publiés, même très récemment, on s'aperçoit rapidement que rares sont les réactions dont le caractère homogène ait reçu une preuve expérimentale suffisante. Ceci est une des raisons de cette « localisation » des recherches dont j'ai parlé au début de cet exposé.

L'influence de l'état de la paroi est étroitement liée aux phénomènes d'adsorption. Elle est particulièrement obscure. Il est très rare que deux vases préparés aussi exactement que possible dans les mêmes conditions et avec le même lot de verre ou de silice donnent les mêmes résultats. L'écart peut être de l'ordre d'un facteur de 10 à 1000. D'autre part, deux expériences effectuées dans des conditions apparemment identiques, faites à la suite dans un même vase, ne donnent souvent pas les mêmes résultats.

Toute une série de procédés d'ailleurs très empiriques ont été essayés pour réduire cette difficulté. On a cherché à diminuer l'influence de la paroi en utilisant de très grands volumes : Ramsperger, Nordberg et Tolmann ont été très loin dans ce sens en utilisant un vase de 45 litres de capacité pour étudier la décomposition de N_2O_5 . Un moyen beaucoup plus radical encore est de supprimer complètement la paroi, comme Alyea et Haber (54) l'ont fait en perfectionnant un procédé imaginé par Daniels qui consiste à effectuer la réaction au contact de deux courants gazeux, l'un chaud et de gaz inerte, l'autre froid et formé de la substance dont on étudie la réaction (méthode des courants croisés).

Ces procédés sont difficilement utilisables et ils entraînent d'autres inconvénients. Aussi généralement, se contente-t-on empiriquement de recouvrir la paroi interne du tube-laboratoire de différents dépôts notablement plus inertes que les verres ou porcelaines. Suivant les cas on utilisera une pellicule d'eau, de paraffine, d'acide phosphorique, un dépôt de KCl (Pease) ou de charbon très divisé déposé par pyrolyse d'un corps organique (*).

(*) Il semble que les corps organiques contenant un groupement carbonyle soient spécialement efficaces : acide acétique, acétone, aldéhyde acétique.

On parvient ainsi, après des tâtonnements qui peuvent être très longs, à obtenir des résultats suffisamment définis, c'est-à-dire reproductibles non seulement pour le même vase mais aussi pour différents expérimentateurs dans des séries d'expériences complètement indépendantes. Il est très rare cependant que cette reproductibilité soit de l'ordre de précision des mesures, et cette imprécision d'origine expérimentale est sans doute la principale cause de la confusion qui règne encore sur beaucoup de problèmes de la cinétique expérimentale.

10. — RÉSULTATS.

Après avoir traité des méthodes employées et du mode opératoire, voyons quels sont les résultats obtenus.

Pour ne pas être arbitraire, un exposé de l'ensemble des résultats expérimentaux et des interprétations actuels, doit se présenter comme une *série de monographies*, où on ne saurait faire abstraction d'une infinité de détails rapidement fastidieux pour tout autre qu'un spécialiste de ces questions.

Deux remarques d'intérêt général s'imposent cependant. C'est d'abord le nombre très restreint des réactions dont le schéma cinétique paraît actuellement fondé sur des preuves suffisantes et qui se trouve par conséquent admis par la majorité des auteurs.

C'est d'autre part, la tendance qu'il y a actuellement à croire que la quasi-totalité des réactions sont dues à la participation de plusieurs processus élémentaires monomoléculaires, bimoléculaires ou trimoléculaires. Cette complexité paraît être une règle générale. En effet, chaque fois qu'on examine de près un phénomène qu'une analyse sommaire permettait de considérer comme simple, celui-ci se complique très rapidement.

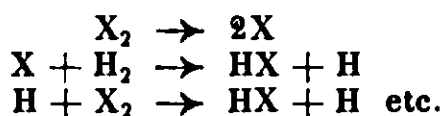
Quant à l'interprétation, nous pénétrons là sur un terrain particulièrement mouvant dont l'aspect se modifie d'année en année et où la plus grande circonspection s'impose. Cette prudence s'exerce d'ailleurs souvent à contre-temps par cette opinion fréquente chez les chimistes qui ne sont pas spécialement intéressés à la cinétique, qu'on peut toujours imaginer un schéma cinétique qui rende compte des conditions imposées, donc que toute interprétation est une vue de l'esprit sans valeur réelle. Il est exact que l'imagination joue encore un rôle important dans les mécanismes proposés, mais la tâche de la cinétique est *précisément* de limiter ce rôle. J'aurai bientôt l'occasion de montrer que ce contrôle du mécanisme se fait d'année en année plus rigoureux. D'autre part, pour se reconnaître dans la complexité des faits, le schéma cinétique joue le rôle indispensable d'hypothèse de travail; il est le résumé très concis de l'ensemble des faits connus. Il est donc naturel qu'il évolue à mesure que nos acquisitions expérimentales s'accroissent. Or, elles s'accroissent actuellement sur un rythme accéléré.

C'est ainsi que du tableau d'ensemble proposé par Hinshelwood en 1926, puis en 1933 (16), il ne reste actuellement à peu près rien. Hinshelwood classait les réactions étudiées en deux grandes catégories : les réactions simples et les réactions complexes. La classe

des réactions simples se subdivisant elle-même en trois sous-groupes : les réactions quasi-monomoléculaires qui comptaient une quinzaine d'exemples, les réactions bimoléculaires avec une dizaine d'exemples et les réactions trimoléculaires qui comprenaient les réactions des halogènes et de l'oxygène sur NO.

En 1932, Kassel dans son excellent livre (6) soumet ces différentes interprétations à une critique très serrée et conclut dans la plupart des cas à un mécanisme complexe. C'est aussi l'opinion de Semenov (1935) (56) qui défend actuellement la thèse que, les réactions de l'équilibre : $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$ mises à part, toutes les réactions seraient dues à un mécanisme par chaînes.

Pour les réactions de HI qui restent les plus simples qu'on connaisse, il n'est même pas absolument sûr qu'elles se fassent intégralement suivant un processus bimoléculaire. Il semble certain, qu'aux environs de 400°C du moins, le mélange contienne des atomes d'iode. Il n'est donc pas exclu qu'une partie au moins de la réaction de synthèse se fasse suivant le mécanisme :



qu'on retrouve pour les synthèses de HBr et de HCl. Je renvoie pour les réactions de HI à l'exposé critique qu'en a donné Guéron en 1939 (57).

Hinshelwood (14) (63) continue à défendre l'hypothèse des réactions simples dans ses mémoires les plus récents (1940), mais il a été amené à y introduire un certain nombre de complications qui paraissent difficilement acceptables. J'y reviendrai tout à l'heure à propos de l'acétaldéhyde).

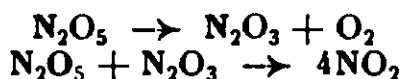
N'attendez donc pas de moi que je vous présente une classification rigoureuse et définitive des différents types de réactions. Il serait largement prématuré de le faire. Mais on peut distinguer du moins pour la clarté de l'exposé, trois degrés de complexité dans les schémas actuels. Ce serait, à côté de très rares réactions simples.

1° Les réactions *par stades* ;

2° Les réactions à *chaînes droites et courtes* ;

3° Les réactions à *chaînes longues et à chaînes ramifiées*.

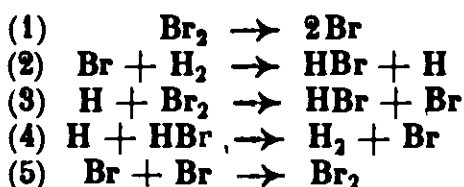
J'appellerai réactions « par stades » les réactions du genre $2NO + O_2$ (cf. § 6) ou $Cl_2 + Na$ (cf. § 8) ou encore de la décomposition thermique de N_2O_5 dont le mécanisme serait d'après Kassel (6) :



Dans ce dernier mécanisme, le processus monomoléculaire beaucoup plus lent que le processus bimoléculaire imposerait son ordre à la réaction globale.

Les réactions *par chaînes* sont encore des réactions par stades. Mais elles se distinguent par un caractère nouveau qui paraît très

répandu. Prenons l'exemple de la synthèse du gaz HBr qui a été étudié expérimentalement par Bodenstein et Lind. Indépendamment en 1919 Christiansen (59), Herzfeld (60), et Polanyi (61) en ont proposé le mécanisme suivant :



Les processus 2 et 3 régénèrent un produit particulièrement actif (le « centre actif » ou « porteur de chaînes ») capable de réagir immédiatement sur la substance initiale en donnant lieu au même cycle de réactions d'où il est lui-même issu. Ces processus peuvent donc se répéter comme les maillons d'une chaîne jusqu'au moment où de nouveaux processus dits « de rupture » (processus 4 et 5) feront disparaître les centres actifs. Suivant que les processus de rupture seront liés à une grande ou à une petite énergie d'activation, ils seront rares ou fréquents et la chaîne sera longue ou courte.

Mais avant de développer cette question, il me paraît utile de montrer, sur un exemple précis et avec quelques détails, comment progresse notre connaissance des caractères cinétiques d'une réaction, comment on peut interpréter ces caractères et comment on peut contrôler ces interprétations. Cette illustration de la première partie de cet exposé sera un exemple d'une de ces discussions, d'une de ces monographies dont j'ai parlé tout à l'heure. J'ai choisi le cas relativement simple de la décomposition de l'aldéhyde acétique en phase gazeuse, exemple que je connais bien.

11. — L'EXEMPLE DE LA PYROLYSE DE L'ACÉTALDÉHYDE.

Le problème de l'acétaldéhyde est d'ailleurs spécialement intéressant. Ce gaz se décompose en effet à des températures facilement accessibles (400 à 600° C), ses produits de décomposition sont peu nombreux ($\text{CO} + \text{CH}_4$) et stables aux températures considérées. Ce cas n'est pas si fréquent pour qu'on n'en profite pas et il a été abondamment étudié (près d'une cinquantaine de mémoires de 1926 à l'heure actuelle).

La vitesse de cette réaction peut être mesurée commodément grâce à la méthode statique par mesure de l'augmentation de la pression. L'équation stoéchiométrique est très exactement $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$; la pression se trouve donc doublée en fin d'expérience. Winkler et Hinshelwood (58) ont consacré une recherche spéciale à faire la preuve que la composition du mélange déterminée par lecture de l'augmentation de pression correspond très exactement à celle que donne l'analyse chimique.

La réaction est pratiquement homogène. Dans un vase vide, dont le rapport surface/volume est voisin de l'unité, la part hétérogène correspond à 1 à 2 0/0 de la réaction totale et elle est sans

influence sur la réaction homogène. Ceci a été montré indépendamment par Hutchinson et Hinshelwood (13) (1926), par Kassel (15) (1930), par Fletcher et Hinshelwood (14) (1933) et enfin par Winkler et Hinshelwood (58) (1935). J'ai montré cependant (8) (1934) que ce résultat n'est vrai que pour une paroi « salie » par quelques expériences antérieures. Une paroi propre (c'est-à-dire lavée à NO_3H fumant, puis abondamment à l'eau distillée, séchée et dégazée à 800°C sous haut vide) augmente très sensiblement l'ordre de la réaction et entraîne une réaction de condensation qui peut atteindre 20 0/0 de la réaction totale. Winkler et Hinshelwood interprètent ce « salissement » ou « empoisonnement » de la paroi propre comme dû à un dépôt très fin de carbone. Ils ont fait la preuve d'autre part que même pour un vase propre, la réaction hétérogène (qui représente alors une fraction importante de la réaction totale) n'influe pas sur la réaction homogène; tout se passe comme si au cours de l'expérience une fuite, par une paroi perméable à l'acétaldéhyde seulement, faisait disparaître de la fiole une quantité d'acétaldéhyde sans cesse croissante au cours de la réaction.

Au sujet du caractère homogène de cette pyrolyse, une controverse a opposé Travers et Hinshelwood, controverse qui est maintenant close. Seddon et Travers (62) travaillent dans des vases en silice de faible volume préparés d'une façon très spéciale, la paroi étant saturée d'hydrogène. Ce traitement exalte la réaction de paroi qui mènerait (vraisemblablement par l'intermédiaire de la formation d'aldol) à un mélange d'oxyde de carbone, de vapeur d'eau et de propylène, ce dernier se polymérisant immédiatement. Travers reconnaît cependant que ce processus de surface se fait indépendamment du processus homogène, l'augmentation de la part hétérogène compensant exactement la diminution de la part homogène et vice-versa. Tous les auteurs semblent donc d'accord et de nombreux recoupements indépendants montrent que la réaction homogène, bien définie, s'offre à nous dans des conditions particulièrement simples. C'est un fait assez rare.

Quelles sont les caractéristiques cinétiques de cette décomposition ?

Hinshelwood et Hutchinson (13) dans un premier travail (1926) déterminent par la méthode d'intégration (rapports de durées de réactions; cf. § 3) : l'ordre 2 et concluent que la réaction se fait suivant le mécanisme bimoléculaire simple :



Mais Kassel critique cette conclusion et entreprend de nouvelles expériences (15) (1932) qui lui donnent l'ordre $5/3$. Pour déterminer cette valeur Kassel emploie un procédé hybride entre la méthode d'intégration et la méthode différentielle, procédé que j'ai discuté (8) et qui est dangereux car il reporte sur l'ordre n , que j'ai appelé « ordre vrai » (cf. § 3) l'erreur, considérable dans le cas présent, qu'on fait sur la détermination de l'ordre n ou « ordre en fonction du temps ». Quoiqu'il en soit, Kassel conclut sans préciser à l'existence d'un mécanisme complexe.

En 1933, Fletcher et Hinshelwood (14) reprennent l'étude expérimentale de ce problème et, toujours par détermination des rapports de durées de réaction, retrouvent l'ordre 2 donné antérieurement. Cependant l'ensemble des observations est incompatible avec les caractères d'une réaction bimoléculaire simple et les auteurs interprètent la réaction comme due à un processus quasimonomoléculaire complexe. Cette théorie a été développée plus complètement par la suite (1934) par Hinshelwood, Fletcher, Verhoek et Winkler (63). Elle s'appliquerait aux pyrolyses de N_2O , de l'acétone, de la propionaldéhyde, de la trichloracétaldéhyde et d'une manière générale de toutes les molécules « moyennement complexes » auxquelles Hinshelwood attribuait antérieurement un mécanisme de décomposition quasimonomoléculaire pur. Dans le cas de l'acétaldéhyde, premier exemple de cette théorie, Fletcher et Hinshelwood se fondent sur deux faits expérimentaux nouveaux :

1° Pour une même série d'expériences à température fixe la courbe $1/t_{50} = f(c_0)$ serait une courbe brisée formée de plusieurs segments de droites (c_0 étant la concentration initiale) ;

2° L'énergie d'activation varierait avec la concentration considérée ($E = 55$ K cal pour la pression de 25 mm Hg, $E = 47.7$ K cal pour 450 mm Hg).

Il existerait différents états activés de la molécule CH_3CHO correspondant à des distributions différentes de l'énergie de choc entre les divers vibrateurs. Ces états activés seraient nettement indépendants et affectés de probabilités de réaction nettement distinctes. Il faudrait donc considérer la molécule « moyennement complexe » comme formée de compartiments énergétiquement étanches. C'est une hypothèse qui paraît difficilement acceptable surtout dans le cas de la molécule très simple N_2O .

En 1934, de nouvelles expériences (8) dépouillées par le procédé direct de détermination de l'ordre décrit précédemment (cf. § 3) permettaient de distinguer deux valeurs de l'ordre : un ordre n_0 (ordre vrai) égal à $3/2$ très nettement défini (*) et un ordre n en fonction du temps (déterminable pour chaque expérience à ± 0.1 près) difficilement reproductible d'une expérience à l'autre. Pour l'ensemble des 160 expériences exécutées, n variait entre 1,65 et 2,3 (*) avec une valeur moyenne de 1,95. (* Cf tableau ci-dessous).

Recalculant les résultats de Fletcher et Hinshelwood, je trouvais

Série d'expériences à T °C	Valeur de n_0	Valeur de l'ordre n			Origine
		Minimum	Maximum	Moyenne	
577,5	1,49	1,7	2,0	1,85	} Letort (8).
561	1,51	1,65	2,1	1,88	
542,5	1,47	1,65	2,0	1,80	
528	1,50	1,65	1,85	1,74	
515	(1,44)	1,7	1,95	1,82	
512	1,50	(1,5)	2,0	1,83	
506,5	1,52	1,75	2,3	2,05	
493	1,48	1,8	2,25	2,04	
477	1,50	1,75	2,3	2,04	
560	1,54	1,55	2,2	1,8	} ⇐ Fletcher et Hinshelwood (14).
516	1,51	1,65	2,2	2,0	
496	1,50	1,75	2,35	2,1	

un excellent accord entre ces deux groupes d'expériences (*). Les expériences antérieures de Hinschelwood et Hutchinson et de Kassel ne sont pas assez explicites pour permettre cette comparaison, mais la discussion des méthodes employées par les auteurs fournit de fortes présomptions de croire que les erreurs à craindre sont dans le sens qu'on attendrait.

Au total, les caractéristiques cinétiques de la réaction paraissent actuellement bien établies, du moins quant à l'ordre n . A quoi tient le caractère peu reproductible de l'ordre n en fonction du temps? On ne le sait pas encore et, étant donné la place qu'occupe cette réaction dans la cinétique moderne, il serait intéressant de le savoir. J'ai montré (34) et Verhoek (65) l'a confirmé qualitativement et quantitativement plus tard, que la réaction est extrêmement sensible à des traces d'oxygène. Mais j'ai fait la preuve de deux façons différentes que la réaction thermique pure n'en existe pas moins, quand on est assuré que la contamination par l'oxygène atmosphérique est inférieure à 10^{-6} volume par volume d'acétaldéhyde. Il est possible que les variations de l'ordre n soient dues à une transformation très lente de l'état de la paroi qui, sans influencer directement sur la réaction homogène, causerait la disparition progressive par condensation d'une quantité d'acétaldéhyde plus ou moins grande suivant les cas. Dans le calcul de l'ordre n , il faudrait donc appliquer une correction; correction qu'on pourrait estimer pour chaque expérience par une détermination exacte du point final de la réaction. De nouveaux essais seraient nécessaires à ce sujet car, le point final étant long à atteindre, on ne poursuit généralement l'étude de la réaction que jusqu'à 50 0/0 ou 60 0/0 de la réaction totale et tous les calculs sont faits en admettant que le point final reste toujours le même.

Quoiqu'il en soit, il semble maintenant certain qu'il faille distinguer deux ordres pour la réaction. C'est ce qu'exprime l'équation cinétique:

$$-\frac{dc}{dt} = K \frac{c^2}{\sqrt{c_0}}$$

(c étant la concentration actuelle et c_0 la concentration initiale) que j'ai proposée en première approximation. Cette formule montre que pendant tout le cours de la décomposition, il subsiste un certain « souvenir » de la concentration initiale c_0 . La seule façon d'expliquer ce phénomène semblait être d'attribuer aux produits de réaction CO et CH_4 une influence retardatrice. Hinschelwood et Hutchinson (13) ainsi que Kassel (15) avaient nié toute influence de ceux-ci. De nouvelles expériences (66) montraient cependant qu'elle existe. Mais elle est faible et ne devient sensible que pour des additions d'au moins 300/0 de CO ou de CH_4 , ce qui explique les observations négatives des auteurs précédents. Etant donné l'imprécision inévitable dans la détermination de n , on doit se contenter actuellement de résultats approximatifs. Cependant, il paraît sûr que cette influence est de l'ordre de grandeur qu'on pouvait attendre et qu'elle suffit dans l'état actuel des choses, à expliquer

l'ordre n voisin de 2. Cette influence des gaz de la réaction vient d'être confirmée (1939) par Smith (67) au laboratoire d'Hinshelwood.

Quelle interprétation peut-on donner du mécanisme de cette réaction ?

L'interprétation actuelle d'Hinshelwood ne paraît pas satisfaisante. Du point de vue strictement expérimental, en collaboration avec Pauwen (68), nous avons montré que les courbes brisées de Fletcher et Hinshelwood, courbes tracées à vue, ne correspondent à aucune nécessité expérimentale. La méthode des moindres carrés montre qu'une courbe continue de Van t'Hoff représente aussi bien les résultats d'expériences. D'autre part, je n'ai pas personnellement observé de variation de l'énergie d'activation avec la concentration ; là encore la méthode des moindres carrés montre que les résultats de Fletcher et Hinshelwood sont représentables par une valeur unique de l'énergie d'activation (69) (8). Enfin, on peut reprocher, en principe, à l'interprétation d'Hinshelwood d'être entièrement fondée sur un caractère mal défini de la réaction (l'ordre n) alors qu'elle ne rend absolument pas compte de la caractéristique cinétique la plus nette qui est l'ordre $n = 3/2$.

Du point de vue théorique, il n'est pas du tout démontré que l'hypothèse de la participation de plusieurs processus quasimonomoléculaires rende compte des brisures prétendues dans la courbe $1/t_{50} = f(c_0)$. Hinshelwood et ses collaborateurs (14) (63) se contentent d'une démonstration très approximative : ils n'ont pas fait l'étude mathématique de la question. Ce problème au reste est difficile. Dans le cas le plus simple (participation de deux processus quasimonomoléculaires) on arrive déjà à une équation compliquée pratiquement impossible à analyser complètement (69). Du moins peut-on dire — et c'est le seul résultat que j'ai obtenu jusqu'ici — que la courbe $1/t_{50} = f(c_0)$ ne peut différer (si elle en diffère) de la courbe due à un processus unique, qu'à la condition de supposer que les probabilités de réaction des molécules activées (désignées généralement par k_3) sont beaucoup plus différentes entre elles que ne le sont les constantes d'activation (k_1). La théorie d'Hinshelwood sous-entendrait donc que la différence entre les énergies d'activation se traduit beaucoup plus dans les probabilités de réaction que dans les vitesses d'activation. Cette condition, qui précise la théorie d'Hinshelwood, paraît peu probable.

Il semble qu'on incline généralement à l'heure actuelle à attribuer à la décomposition thermique de l'acétaldéhyde un mécanisme complexe où le rôle essentiel serait joué par le radical CH_3 .

On sait en effet, que l'acétaldéhyde qui se décompose thermiquement contient des radicaux libres. La preuve en a été faite en 1932 par F. O. Rice, Johnston et Evering (70), grâce à la méthode de Paneth. En collaboration avec P. Goldfinger nous avons confirmé qualitativement ce résultat en 1935. La méthode des miroirs se faisant de plus en plus précise entre les mains de F. O. Rice, celui-ci en collaboration avec Johnston (71) a entrepris en 1934, de déterminer l'énergie d'activation de l'acte primaire de la réaction

par une méthode très ingénieuse dont voici le principe. Le temps nécessaire à la dissolution d'un miroir à une distance déterminée du point de naissance des radicaux (micro-four) est une mesure de la concentration en CH_3 . En faisant différentes expériences pour différentes distances entre le miroir et le micro-four, on peut tracer une courbe qui, extrapolée pour une distance nulle, donne la concentration dans le micro-four, c'est-à-dire au point même où se fait la décomposition. En répétant ces expériences pour différentes températures, on peut déterminer une énergie d'activation qui semble bien se rapporter à l'acte primaire de la réaction à l'exclusion de tout processus ultérieur. F. O. Rice et Johnston ont ainsi mesuré une énergie $E_1 = 70 \pm 3$ Kcal.

Mais la méthode des miroirs de Plomb exige d'effectuer la décomposition à des températures de l'ordre de 800°C , donc nettement supérieure à celles où on connaît la cinétique de la réaction. Comme je le disais tout à l'heure, on peut donc penser qu'à ces températures le mécanisme de la réaction se trouve notablement modifié. Fort heureusement, on possède actuellement trois nouvelles sources d'informations concernant l'existence et le rôle des radicaux CH_3 . Ce sont les travaux que j'ai déjà eu l'occasion de signaler.

1) d'Allen et Sickmann (38) (1934) qui induisent la décomposition de l'acétaldéhyde à 300°C par 1 à 100/0 d'azométhane, la preuve ayant été faite antérieurement par F. O. Rice que l'azométhane pur à cette température donne naissance à des radicaux CH_3 .

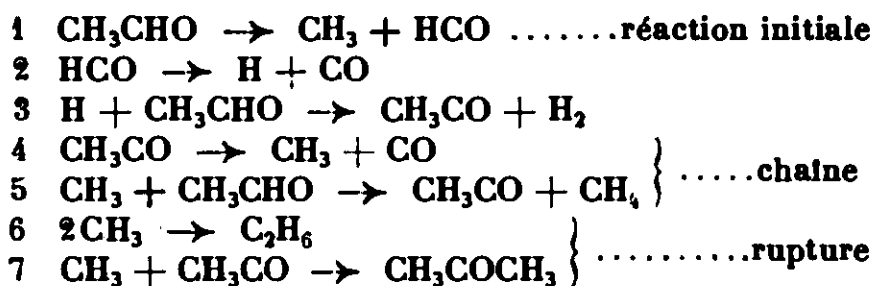
2) de Patat et Sacchse (29) (1935) qui montrent que l'acétaldéhyde à 550°C accélère notablement la vitesse de conversion du parahydrogène.

3) de Burton, Ricci et Davis (30) (1940) qui montrent que la pyrolyse de l'acétaldéhyde à 500°C fournit assez de radicaux libres pour dissoudre un miroir de radioplomb (RaD).

F. O. Rice et Herzfeld (35) (1934) ont été les premiers à proposer pour la pyrolyse de l'acétaldéhyde un mécanisme par chaînes entraînées par les radicaux CH_3 et à interpréter ainsi l'ordre $3/2$ de la réaction. Cet important mémoire joue un grand rôle dans la cinétique actuelle. S'y trouve également interprétées par des mécanismes analogues les décompositions thermiques de l'éthane, de l'acétone et du diméthyliéther pour lesquelles l'ordre 1 (expérimental) dissimulerait en fait des mécanismes éminemment complexes (*).

En ce qui concerne l'acétaldéhyde le schéma de Rice et Herzfeld comporte sept processus élémentaires qui seraient les suivants:

(*) Je ferai remarquer à cette occasion que si un ordre fractionnaire est le signe évident d'un mécanisme complexe, il n'est pins possible de croire, dans l'état actuel des choses, qu'un ordre entier, 1 ou 2, soit nécessairement le critère d'un processus simple, monomoléculaire ou bimoléculaire.



Ce schéma étant admis, la méthode classique de Bodenstein permet de calculer (35) (69) pour la vitesse de décomposition l'expression :

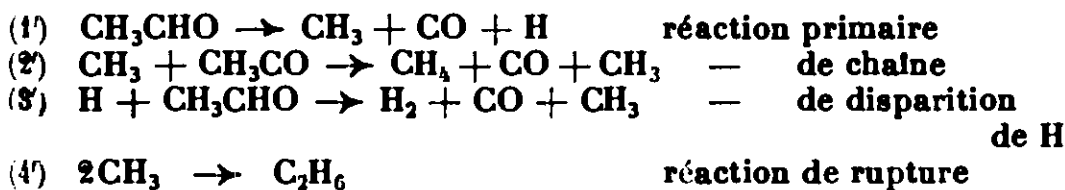
$$-\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} = k_5 \sqrt{\frac{k_1}{k_6}} (\text{CH}_3\text{CHO})^{3/2}$$

k_1 , k_5 et k_6 étant les constantes des processus élémentaires 1, 5 et 6. L'énergie d'activation du processus primaire étant égale à $E_1 = 70 \pm 3$ Kcal (Rice et Johnston) en attribuant (d'ailleurs à priori) des valeurs vraisemblables (cf. § 8) aux énergies d'activation partielles E_5 et E_6 , Rice et Herzfeld retrouvent la valeur expérimentale de l'énergie d'activation de la réaction globale mesurée par Hinshelwood et Hutchinson (13) et par moi-même (8) :

$$E = 1/2 (E_1 - E_6) + E_5 = 46 \text{ K cal.}$$

La notion de chaînes rend compte des résultats de Allen et Sickmann sur la réaction induite. Enfin, l'absence de quantité analytiquement décelable d'éthane et d'acétone dans les produits finaux de décomposition, s'interprète aisément en attribuant à la longueur des chaînes une valeur, d'ailleurs indéterminée, mais suffisamment grande.

En fait, plusieurs mécanismes [par exemple Leermakers (72), Barak et Style (73)] rendent compte aussi bien que le schéma précédent des caractères expérimentaux encore peu nombreux que nous possédons sur la cinétique de cette réaction. A mon avis (69), il est prématuré de vouloir établir un schéma détaillé, la question qui se pose étant de rechercher quels sont les processus ou plus exactement les types des processus qu'il est *indispensable* d'admettre. Guidé par cette idée et par un souci évident de simplicité, je préférerais donc le mécanisme suivant :



Ces divers processus pouvant admettre de nombreuses variantes, sur lesquelles une connaissance plus profonde des processus élémentaires permettra de se faire une opinion mieux fondée. Les points essentiels qu'il convient de respecter sont :

1) l'existence d'un processus par chaîne (processus 2').

2) l'existence d'un processus de recombinaison des porteurs de chaînes *deux à deux* (processus 4') qui semble être le seul moyen de rendre compte de l'ordre 3/2.

Le processus 2' correspond à la pénétration d'un radical CH_3 dans la sphère d'influence d'une molécule CH_3CHO . On se représente assez volontiers me semble-t-il, que le groupement HCO de cette molécule étant soumis simultanément à l'influence de deux radicaux identiques, la décomposition puisse se faire à la faveur de cette perturbation.

Quant au processus 1', je le préfère au processus correspondant de Rice et Herzfeld pour les raisons suivantes. Nous avons de fortes présomptions de penser que les liaisons C-C et C-H sont à peu près aussi fortes et qu'elles sont de l'ordre de 105 Kcal. La dissociation $\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$ correspondrait donc à une dépense de 105 Kcal. Mais l'analyse des spectres de très nombreuses molécules contenant le groupement carbonyle a conduit V. Henri (74) (1934) à croire que le CO issu de ces molécules est très vraisemblablement à un état activé ($\alpha^3\pi$) supérieur de 140 Kcal à l'état normal. Des considérations thermochimiques très simples (75) confirment cette façon de voir. Le processus $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{CO}$ expliquerait donc au moins l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation E_1 ($105 + 105 - 140 = 70$ Kcal) de Rice et Johnston.

D'autre part, il était intéressant de préciser l'ordre de grandeur des énergies d'activation partielles qui nous sont inconnues et que Rice et Herzfeld posent a priori. En utilisant pour cela les résultats quantitatifs actuellement acquis (énergie d'activation de la réaction globale, énergie d'activation de la réaction induite, concentration en CH_3 mesurée par Patat et Sacchse) j'ai montré (69) :

1) que sont compatibles entre eux tous ces résultats et en particulier ceux de Patat et Sacchse contrairement à l'opinion de ces auteurs.

3) qu'on peut calculer pour E'_2, E'_3, E'_4 les limites suivantes :

E'_2 de 9 à 26 K cal E'_3 de 0 à 14 K cal E'_4 de 0 à 20 K cal

Ces énergies d'activation partielles sont parfaitement compatibles avec tout ce que nous savons théoriquement sur les énergies d'activation des processus de radicaux libres. cf. § 8. Ces considérations fournissent donc un nouveau contrôle du mécanisme proposé.

Von Müffling et Maess (76) reproduisant ces calculs (1938) ont fait remarquer qu'on pouvait introduire également dans cette discussion l'énergie d'activation de la décomposition photochimique ($E_{ph} = 9.4$ Kcal) déterminée par Akeroyd et Norrish (77) (1936) dont je n'avais pas tenu compte. Cette nouvelle valeur s'intègre parfaitement avec l'ensemble des autres données.

D'une manière générale, je pense d'ailleurs qu'il serait très intéressant de discuter d'une façon analogue les cas de l'éthane, de l'acétone et des éthers. On pourrait attendre toute une série de recoupements nouveaux ou mettre en évidence des incompatibilités dont il faudrait expérimentalement rechercher les raisons.

Mais pour le cas séparé de l'acétaldéhyde, je pense qu'on peut

aller plus loin encore. A la lueur des travaux théoriques récents sur l'analyse du phénomène de choc entre molécules ou radicaux, il semble bien que les radicaux se recombinent difficilement entre eux sans l'intervention d'un troisième partenaire. Pour l'acétaldéhyde, ce troisième partenaire serait la molécule CO ou CH_4 . En ajoutant au schéma précédent le processus (5') $2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$, on peut retrouver pour l'ordre n une valeur voisine de 2. De plus, on expliquerait l'observation, d'ailleurs très approximative (cf. tableau), suivant laquelle l'ordre n paraît être plus grand pour les basses températures que pour les hautes températures. On sait en effet que le nombre des triples chocs diminue quand la température croît. En résumé, l'influence retardatrice des produits de réaction serait due à ce qu'ils favorisent le processus de rupture de chaînes, et ceci d'autant mieux qu'ils sont plus nombreux et que la température est plus basse.

Est-ce dire que l'interprétation par chaîne soit absolument sûre ? Hinshelwood la critique en se basant sur de nouvelles observations (78) faites en 1936 et 1937 avec Staveley. Le nouvel argument d'Hinshelwood est le suivant : NO inhiberait toutes les réactions en chaînes dues à des radicaux libres, or NO ne diminue que de moitié au plus la vitesse de décomposition de l'acétaldéhyde. La chaîne serait donc de deux maillons seulement et, si le mécanisme par chaîne existe, on devrait trouver des quantités notables d'éthane et d'hydrogène dans les produits de réaction.

En fait, ce nouveau problème est certainement fort complexe. Verhoek (65) a en effet montré — et je l'ai vérifié personnellement — que des quantités importantes de NO accélèrent notablement la réaction. Il est donc fort vraisemblable que l'oxyde azotique détermine deux phénomènes antagonistes, inhibiteur de certains processus élémentaires et accélérateur de certains autres. L'observation de l'effet global ne permettrait donc pas de tirer de conclusions simples sur la longueur des chaînes. D'autre part, pour se rendre compte exactement de la portée de l'argument d'Hinshelwood, il faudrait essentiellement faire la preuve que NO arrête les chaînes par radicaux libres. — Or, cette preuve reste à faire. Tout au plus, Jahn et Taylor (79) ont-ils récemment émis l'hypothèse que NO réagirait sur les radicaux CH_3 pour donner de la formaldoxime $\text{CH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$.

Je pense que le moyen le plus direct d'aborder ce problème serait de reprendre la méthode des miroirs de plomb pour des mélanges d'oxyde d'azote et d'acétaldéhyde.

On voit par ce nouvel exemple que ce ne sont pas les sujets de recherches qui manquent, d'autant plus que je passerai sous silence d'autres travaux sur la catalyse homogène par l'iode (cf. § 6) et par l'oxygène (Letort) (34) sur lesquels il reste beaucoup à faire.

Je dirai un mot cependant des résultats photochimiques. Cette question a été abondamment étudiée par toute une série d'auteurs : V. Henri, Leighton, Blacet, Norrish, Rollefson et Gorin pour ne citer que les plus importants. Elle n'a pas demandé moins d'efforts

que la décomposition thermique. De tous ces travaux, le résultat essentiel et semble-t-il généralement admis par tous les photochimistes actuellement, est que la photolyse de l'acétaldéhyde se ferait suivant deux processus qui, du moins qualitativement, paraissent nettement différenciés. Le spectre de CH_3CHO est très complexe, mais de patientes études ont permis d'y distinguer deux régions. La première de 3500 à 3300 Å est un spectre à structure relativement nette : la photolyse s'y ferait par un processus de prédissociation « lente » (faible probabilité de transition, importante fluorescence) suivant l'acte très simple : $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ normal. L'autre région de 3100 à 2700 Å est complètement diffuse : elle déterminerait par prédissociation « rapide » le processus $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ suivi d'une chaîne.

Taylor, Burton et Davis (44) ont essayé d'exprimer ces résultats en dessinant le diagramme d'énergie potentielle de la molécule CH_3CHO en fonction de l'écartement des groupements CH_3 et CHO , diagramme très familier aux spectroscopistes. Cette entreprise reste d'ailleurs très approximative ; dans l'état actuel des choses, elle n'est rigoureusement possible que pour les molécules diatomiques. Malgré cela, cette traduction dans un langage géométrique de l'existence de deux processus de photolyse pour la molécule CH_3CHO , conduit à admettre l'intersection de deux courbes d'énergie potentielle, l'une (courbe en « auge » classique) relative à la molécule *électroniquement* normale, l'autre (courbe classique de répulsion permanente) correspondant à un état parfaitement instable de la molécule *électroniquement* excitée qui mène au système $\text{CH}_4 + \text{CO}$. Cette intersection est pleine de conséquences. Pour la mécanique quantique, il équivaut à une possibilité de transition spontanée d'un état de la molécule à l'autre, suivant un processus dit de « prédissociation » analogue pour l'édifice moléculaire à ce qu'est l'effet Auger pour l'édifice atomique.

La molécule CH_3CHO se décomposerait donc normalement en radicaux libres, mais sous l'influence de certains champs extérieurs (à l'échelle moléculaire) elle se dissocierait directement en $\text{CO} + \text{CH}_4$. Taylor et Burton interprètent ainsi la pyrolyse de l'acétaldéhyde et en particulier les résultats de Verhoek (65) sur l'influence de N_2O et NO ainsi que mes résultats sur l'influence des traces d'oxygène (34).

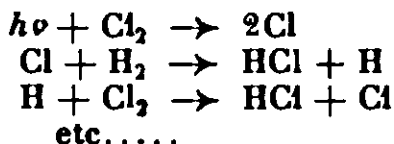
Tout cela reste encore très vague et il nous faudrait trop de temps pour approfondir cette discussion, mais j'ai cru intéressant de signaler ce travail qui est à ma connaissance le premier essai où l'on tente franchement de relier entre eux les résultats photochimiques et thermiques. D'autre part, cette interprétation suggère, — et ceci est très important, — que le processus monomoléculaire (que Lindemann et Hinshelwood appellent « quasimonomoléculaire ») ne serait pas autre chose qu'un phénomène de prédissociation intervenant sur la molécule *électroniquement* normale. Depuis longtemps déjà (cf. Kassel) (6) on soupçonnait que c'est dans cette voie qu'il faut rechercher l'explication de l'acte monomoléculaire.

12. — LES RÉACTIONS EN CHAÎNE PROPREMENT DITES.

J'ai longuement développé ce cas de l'acétaldéhyde pour montrer sur un exemple précis comment la cinétique, patiemment et laborieusement, parvient à pénétrer de plus en plus loin dans la complexité des phénomènes. Cet exemple nous a familiarisés avec la notion de réactions en chaînes.

Mais il me reste à parler des réactions en chaînes où les processus de rupture sont extrêmement rares car liés à de hautes énergies d'activation. Historiquement d'ailleurs, c'est pour ces réactions qu'a été créée la notion de chaînes. Dans l'exemple de l'acétaldéhyde et pour des cas analogues, ce n'est qu'indirectement qu'on est conduit à l'idée d'une succession de processus élémentaires se répétant exactement. Au contraire pour les réactions dont je vais parler maintenant, leurs caractères expérimentaux les plus nets mènent directement à cette idée.

Je ne reviendrai pas sur l'historique de cette question qui est maintenant bien connu. Je rappellerai simplement que Bodenstein peut être à juste titre considéré comme le pionnier de ce domaine. C'est à peu près ce seul savant qui de 1900 à 1920 s'est obstiné à l'étude systématique des caractères cinétiques « anormaux » des réactions et spécialement des réactions de combustion. Ce long et magnifique travail le menait en 1913 dans le cas de la synthèse photochimique de HCl , à la notion de chaînes et ce premier essai donnait à Nernst en 1918 la possibilité d'imaginer le célèbre schéma atomique :



qui connut très vite un grand succès. Il expliquait en effet d'une façon très simple deux phénomènes très caractéristiques de cette réaction (et d'une manière générale d'un certain nombre de réactions en chaînes), à savoir :

1) la valeur très élevée (10^4) du rendement quantique de la photoréaction.

2) l'extrême sensibilité de la vitesse de cette réaction à de très petites quantités d'impuretés agissant comme inhibiteurs.

En effet, à l'apparition ou à la destruction d'un seul centre actif correspond la naissance ou la disparition d'une chaîne toute entière.

Depuis 1927, un gros effort a été fait sur l'étude systématique des autres caractères « anormaux » des réactions de combustion, l'importance pratique de ces phénomènes justifiant d'ailleurs l'intérêt de ces études. Ces travaux ont été spécialement poussés à l'école d'Hinshelwood à Oxford et à l'école de Sémenoff à Leningrad.

C'est à Sémenoff que revient l'honneur d'avoir le plus contribué à débrouiller le problème des réactions en chaînes longues et d'avoir fondé dans une œuvre magistrale les bases théoriques de ces phénomènes.

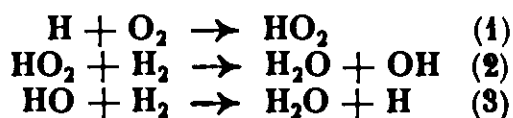
La méthode de Sémenoff est une méthode de statistique classique. Elle diffère essentiellement de la théorie cinétique des gaz par l'introduction, évidemment nécessaire, d'une hypothèse nouvelle : celle de la réaction des particules considérées. Comme conséquence, la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann n'est plus nécessairement vérifiée.

Ces calculs sont longuement développés dans le gros ouvrage de Sémenoff (56). Prettre (80), auquel on doit de belles études sur la cinétique de la combustion des hydrocarbures et sur la réaction du gaz tonnant, en a donné un résumé des points les plus importants (1936).

Sémenoff et ses élèves — particulièrement Bursian et Sorokin qui se sont attachés à préciser les premiers calculs de Sémenoff — déterminent la longueur des chaînes (c'est-à-dire la vitesse de réaction) en fonction des probabilités des différents « destins » qu'on peut à priori supposer pour un centre actif. En effet, à chaque instant, tel centre actif considéré peut ajouter un nouveau maillon à la chaîne ou bien se perdre, soit par désactivation, soit en s'engageant dans une réaction de rupture en phase gazeuse ou — fait fréquent — à la paroi.

Il peut arriver aussi que le porteur de chaînes, dans certaines conditions, participe à un processus nouveau d'où naissent deux ou trois nouveaux centres actifs. C'est le « processus de ramification des chaînes » dont Sémenoff a tiré un grand parti.

Prenons un exemple précis. On a de fortes raisons d'attribuer actuellement à la réaction du gaz tonnant le schéma suivant dit « schéma de Haber » qui a été primitivement proposé par Haber et ses collaborateurs (1928-1930) :



Mais il peut arriver que le processus 2 se fasse différemment et donne :



Cette réaction de propagation normale expliquerait la présence qu'on a souvent observée d'eau oxygénée dans les produits de la réaction du gaz tonnant. Mais la molécule d'eau oxygénée, instable d'ordinaire, se décomposerait à son tour en donnant :



Au total on aurait donc :



Dans ce nouveau processus, à la disparition d'un seul centre actif correspond la naissance de trois centres actifs. Deux nouvelles chaînes sont initiées : c'est le processus de ramification.

Il intervient évidemment dans les calculs de Sémenoff un grand nombre de paramètres, dont la plupart sont inaccessibles à l'expérience et que de nombreuses simplifications ne parviennent pas à réduire. Cependant, comme dans la théorie cinétique des gaz, quelques-uns de ces paramètres sont des grandeurs simples facilement mesurables. En définitive, Sémenoff et ses collaborateurs arrivent donc à un certain nombre de relations qui sont expérimentalement vérifiées, qualitativement et parfois même d'une façon semi-quantitative.

Du même coup, se trouvent interprétées les « anomalies » qui depuis Van t'Hoff nous restaient mystérieuses et que je vais maintenant examiner très rapidement.

A. *Période d'induction.* — A côté des deux caractères anormaux dont j'ai déjà parlé (rendement quantique très élevé et influence des traces), un troisième caractère très habituel (qui n'est cependant ni spécifique, ni général) des réactions en chaînes longues est la variation de leur vitesse en fonction du temps. Contrairement à ce qu'on observe pour les réactions « normales » qui obéissent à une équation de Van t'Hoff (fig. 1), la vitesse *augmente* avec la durée de la réaction.

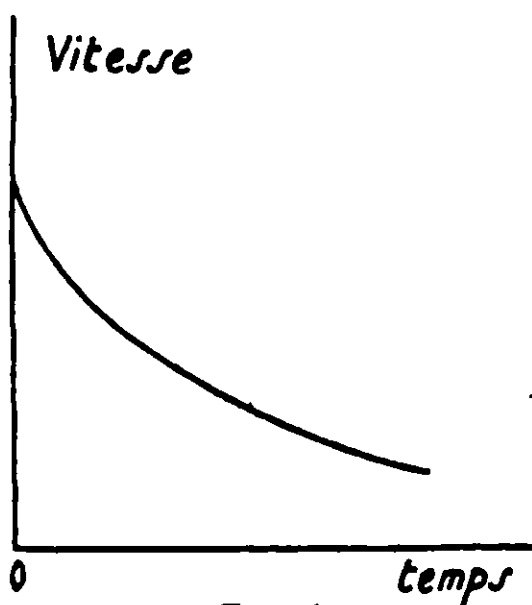


Fig. 1

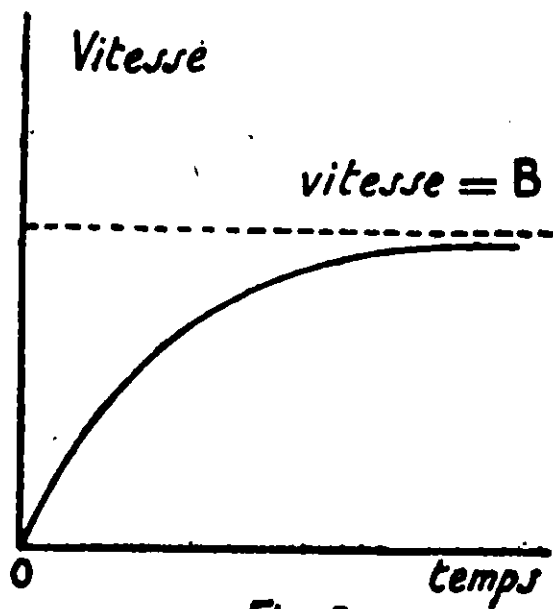


Fig. 2

La théorie de Sémenoff rend compte de ce nouveau phénomène. Elle permet en effet d'établir, du moins pour les premiers temps de la réaction, que la variation de la vitesse V en fonction du temps t peut prendre deux formes :

1) pour les réactions en chaînes droites, la forme :

$$V = B \left(1 - \frac{1}{e^{\varphi t}} \right)$$

où B est une constante et φ une fonction des probabilités de propagation ou de rupture, c'est-à-dire pratiquement une fonction des

concentrations et de la température. Cette relation tout à fait analogue du point de vue formel à celle de la vitesse de désintégration du Radium en équilibre avec le Radon fait prévoir une vitesse asymptotique constante égale à B (*fig. 2*) :

2) pour les réactions en chaînes ramifiées, la forme :

$$V = A (e^{kt} - 1)$$

qui pratiquement se réduit à la forme plus simple $V = A \cdot e^{kt}$ et fait prévoir une croissance continue qui, devenant très rapide, équivaut à l'explosion (*fig. 3*).

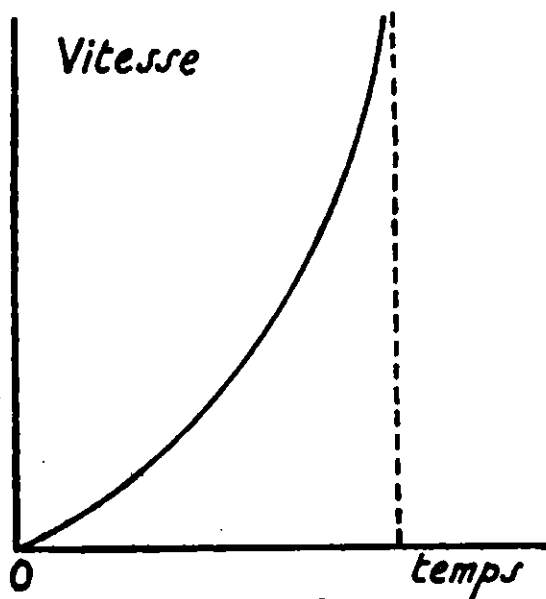


Fig. 3

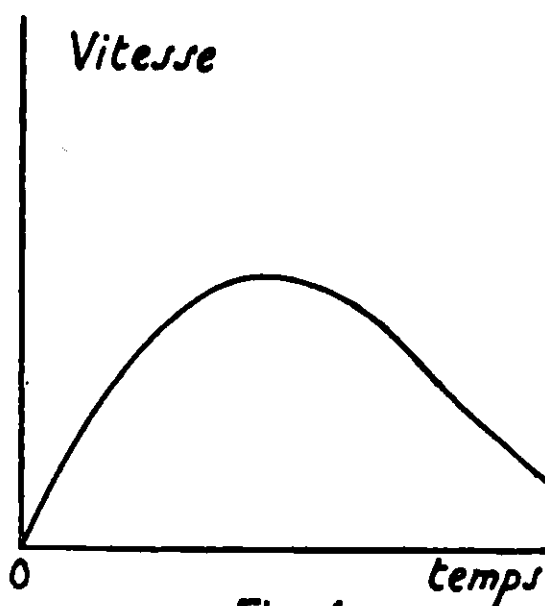


Fig. 4

Ces deux relations permettent donc d'interpréter et d'attribuer un type de mécanisme aux phénomènes observés. Expérimentalement, on connaît quatre types de courbes $V = f(t)$:

1) la courbe à induction proprement dite (*fig. 4*) qu'on interprète donc par un mécanisme de chaînes droites. Le début de la réaction obéit à la première relation de Sémenoff mais au bout d'un certain temps, du fait même de la disparition des réactifs, la vitesse décroît au lieu de rester constante.

2) la courbe à accélération constamment positive dont on connaît deux variantes (*fig. 5*). Cette courbe vérifie la seconde relation de Sémenoff, mais, ou bien l'augmentation de la vitesse sera très rapide et l'explosion pratiquement immédiate, ou bien cette augmentation étant lente, l'explosion sera retardée parfois de plusieurs heures. Le phénomène d'explosion s'interprète donc par un mécanisme en chaînes ramifiées à faible désactivation. Le second cas est ce que Sémenoff appelle l'« explosion dégérée » qui serait le résultat d'un mécanisme à chaînes ramifiées tel que les centres actifs responsables des ramifications seraient exceptionnellement stables.

3) Enfin, on connaît un cas intermédiaire entre les deux cas précédents. C'est la courbe en cloche (*fig. 6*) qu'il n'est d'ailleurs pas toujours facile pratiquement de distinguer de la courbe avec induction pure et simple, la première partie de la courbe n'étant pas toujours bien dessinée. Un bon exemple de ces courbes en cloche est fourni par les recherches de Kowalsky (81) qui, par une méthode expérimentale très habile, a pu suivre la cinétique de la réaction du gaz tonnant tout près des conditions limites d'explosion, chaque courbe étant entièrement enregistrée dans un temps n'excédant pas le dixième de seconde. Sémenoff interprète ces courbes comme caractéristiques d'un mécanisme par chaînes à forte désactivation.

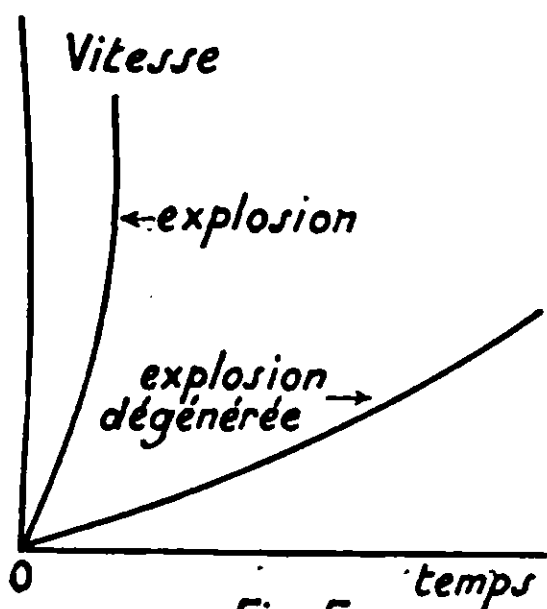


Fig. 5

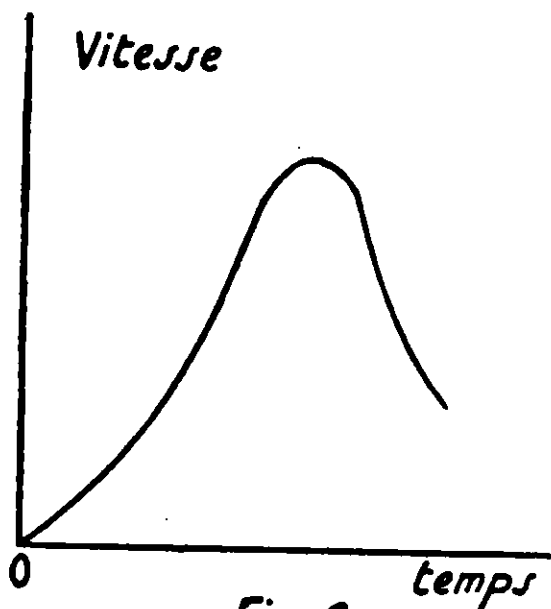


Fig. 6

B. *Ecart à la loi d'Arrhénius.* — On sait depuis longtemps qu'au voisinage des conditions d'explosion la vitesse de réaction croît plus rapidement que le voudrait la loi empirique d'Arrhénius (*fig. 7*). La théorie de Sémenoff explique ce phénomène. En effet, elle permet de démontrer que dans le cas des chaînes droites, on retrouve une équation du même type que l'équation d'Arrhénius, à savoir :

$$V = K e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT}}$$

où E_1 est l'énergie d'activation du processus initial de la réaction et E_2 l'énergie d'activation du processus de propagation. Mais il en va tout autrement dans le cas des chaînes ramifiées, génératrices d'explosion. Les calculs mènent dans ce cas à la relation :

$$V = K \frac{e^{-\frac{E_1 + E_2}{RT}}}{1 - K' e^{-\frac{E_2 + E_3}{RT}}}$$

où E_3 est l'énergie d'activation du processus de ramification. Cette équation laisse prévoir que le dénominateur tend vers zéro quand la température absolue T augmente, la vitesse devenant infinie pour la condition :

$$T = \frac{E_2 + E_3}{R \ln K'}$$

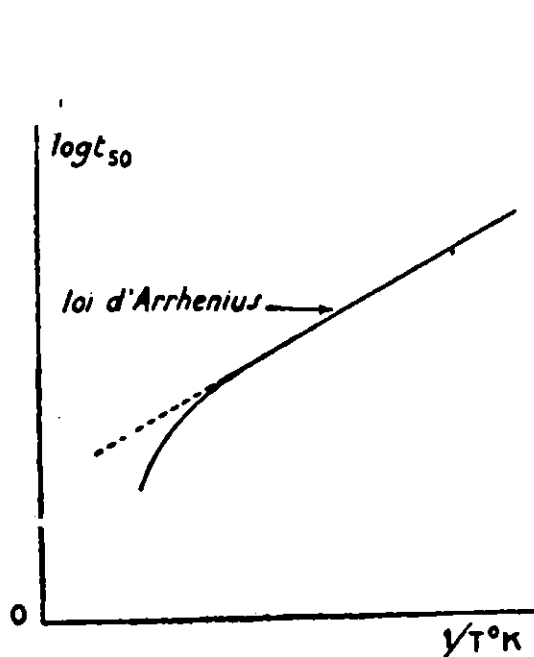


Fig. 7

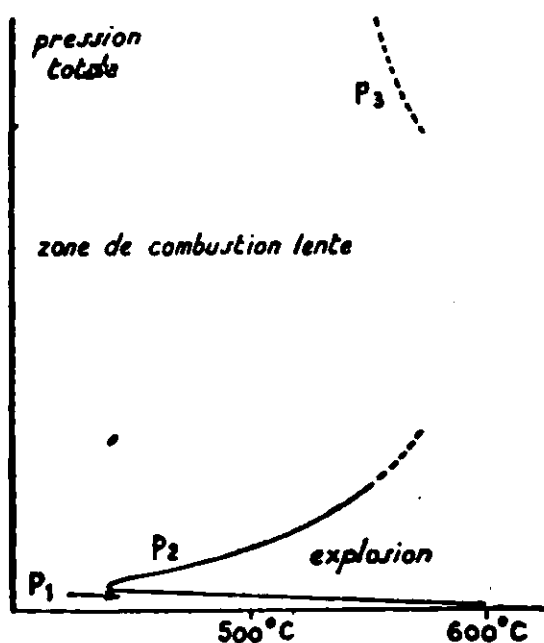


Fig. 8 (les proportions ne sont pas respectées dans cette figure).

C. Limites d'explosion. — La température n'est d'ailleurs pas le seul facteur qui détermine l'explosion. Depuis Berthollet on savait, au moins pour la combustion du phosphore, que les concentrations jouent leur rôle; ce phénomène avait vivement attiré l'attention de Van t'Hoff. De nombreux travaux, spécialement pour le gaz tonnant, ont montré qu'il existe au moins trois valeurs limites de la pression séparant des zones correspondant, soit à la combustion lente, soit à la combustion vive. Pour le mélange théorique $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ à 550°C par exemple, l'explosion se fait pour une pression totale comprise entre une « limite inférieure » p_1 de l'ordre de 0,2 mm Hg et une « limite supérieure » p_2 de l'ordre de 9 mm Hg; la pression continuant de croître, la réaction redevient explosive pour des pressions supérieures à une troisième limite p_3 , d'ailleurs mal connue mais voisine de 80 mm Hg. Ces valeurs limites de la pression totale sont reliées à la température par une courbe compliquée dont la forme générale au moins paraît actuellement bien connue (fig. 8).

La théorie des chaînes ramifiées prévoit ces phénomènes. Elle permet d'établir en effet que les limites d'explosion sont les racines d'une équation du 3^e degré. Elle permet de préciser de plus que la limite p_2 croît avec la température (proportionnellement à une expression $e^{-E_3/RT}$ de la température) tandis que la limite p_1 (proportionnelle à l'expression $e^{E_2/RT}$) varie en sens inverse. Expérimen-

talement cette première relation se vérifie assez bien. Il en va moins bien cependant de la seconde : il semble bien que p_1 varie linéairement avec la température, mais ces mesures à quelques dixièmes de mm. de Hg sont délicates et les résultats diffèrent notablement suivant les auteurs.

D. Influence des dimensions absolues des récipients. — La notion de chaînes permettait avant la théorie de Sémenoff d'expliquer l'influence de la paroi des récipients sur la vitesse des réactions. La valeur du rapport surface/volume augmentant, suivant que la vitesse augmente ou diminue, on considérera que la surface du vase-laboratoire détermine exclusivement ou favorise simplement l'initiation ou la rupture des chaînes (*). Mais cette interprétation reste qualitative. La théorie de Sémenoff permet d'aller plus loin.

En effet, traitant le cas très fréquent dans la pratique de la réaction de deux corps (combustible et comburant par exemple), obéissant à un mécanisme en chaînes droites initiées en phase gazeuse et rompues à la paroi, Sémenoff parvient à une formule compliquée mais qui, toutes simplifications faites, se réduit à l'expression suivante :

$$\text{Vitesse de réaction} = K p^2 d^2 \left(1 + \frac{i}{p} \right)$$

K étant une constante réunissant de nombreux paramètres. Cette relation a été expérimentalement vérifiée. A côté de l'influence bien naturelle de la pression totale p du mélange théorique réagissant, cette relation met en évidence :

1) le rôle de la concentration i des gaz chimiquement inertes, qui interviendraient pour diminuer le nombre des collisions des porteurs de chaînes avec la paroi (effet « matelas »)

2) le rôle d'un nouveau facteur, le diamètre d du vase-laboratoire qui caractérise non seulement le rapport surface/volume, mais aussi les *dimensions absolues* du récipient.

Ce dernier point constitue un des plus beaux succès de la théorie des chaînes longues. Il permet de préciser quantitativement et d'interpréter une observation souvent faite mais d'une façon bien vague par beaucoup de chimistes, suivant laquelle certaines réactions sont notablement modifiées par les dimensions des récipients. On peut supposer que c'est un des facteurs de la difficulté bien connue qu'il y a à transposer une réaction d'un petit appareil à une installation plus vaste. Sémenoff a montré expérimentalement que cette influence pouvait être très sensible : pour certaines réactions, il y a pu mettre en évidence l'existence des dimensions « critiques » pour lesquelles il y a brusquement transition d'une allure modérée à l'explosion.

La cinétique peut exploiter cette influence des dimensions absolues des récipients car elle y trouve un nouveau critère expérimental

(*) Remarquons que dans ces cas, la part homogène de la réaction est étroitement liée à la part hétérogène, contrairement à ce qui se passe pour les réactions exclusivement homogènes dont j'ai parlé précédemment (cf. § 9 et § 11).

des différents types de mécanisme. En effet, dans l'exemple précédent, le diamètre intervient avec la puissance 2, mais dans le même cas (chaînes droites) si la chaîne est à la fois initiée et rompue à la paroi, le diamètre interviendrait à la puissance 1. Pour une chaîne ramifiée initiée en phase gazeuse et rompue à la paroi, le diamètre interviendrait avec une puissance supérieure à 2. La détermination expérimentale de la valeur de cette puissance fournit donc un nouveau moyen d'investigation.

Ainsi donc, à l'heure actuelle, tous les caractères « anormaux » de Van t'Hoff et d'autres encore — induction, écarts à la loi d'Arrhénius, conditions critiques d'explosion, influence des traces, rendement quantique élevé, influence de la paroi et des dimensions absolues des vases — se trouvent expliqués au moins qualitativement.

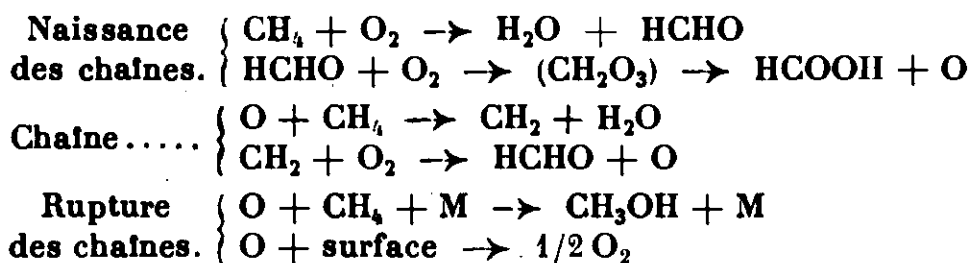
Le travail auquel les cinétistes sont actuellement attachés a pour but d'affiner ces interprétations et d'en obtenir des vérifications quantitatives précises. Ce n'est pas un travail facile car, en outre de la difficulté propre à ce genre d'expériences, le nombre des facteurs dont il faut étudier l'influence devient très grand. D'autre part, les possibilités d'interprétation qui s'offrent sont également très nombreuses, suivant que se trouveront associés tels ou tels régimes d'initiation, de propagation et de rupture des chaînes. Et, si la notion de chaînes est une source très riche d'explications, cette souplesse trouve sa contre-partie dans la difficulté qu'il y a d'établir expérimentalement la valeur d'un schéma proposé.

Aussi à l'heure actuelle, dans ce domaine comme dans les autres, les discussions les plus intéressantes convergent vers un très petit nombre de mécanismes. Je me contenterai de signaler d'un mot les plus importants qui sont :

1) le schéma de Nernst (cf. § 12) (qui n'explique d'ailleurs pas le rôle des traces d'eau qui favorisent la réaction et l'inhibition par les traces d'oxygène).

2) le schéma de Haber (cf. § 12) pour la réaction du gaz tonnant

3) le schéma de Norrish (18) qui permet d'interpréter la combustion lente du méthane et qui est le suivant :



Dans ce schéma, M représente une molécule chimiquement inerte. Je rappelle que l'existence du radical CH_2 peut être considérée comme actuellement démontrée (Belchetz) : la durée de vie de ce radical est particulièrement longue (10^{-1} à 10^{-2} sec.).

4) Je signalerai enfin les schémas de Ubbelohde (19) concernant la combustion des hydrocarbures en général.

Je renvoie pour le reste aux ouvrages de Sémenoff (56), de Kassel (6), d'Hinschelwood et Williamson (82) et, dans notre langue, à l'exposé de Prettre (80).

13. — CONCLUSION.

J'ai essayé de tracer un tableau schématique mais sincère et à peu près complet de l'état actuel de la cinétique chimique expérimentale. Je n'ai pas voilé les difficultés qui restent grandes. Théoriquement, il nous manque encore une connaissance suffisante du phénomène de choc moléculaire. Expérimentalement, la méthode qui est nécessairement celle des approximations successives est très laborieuse, délicate et lente.

Il reste énormément à faire dans ce domaine, véritable mine de sujets de recherches où la difficulté n'est pas de trouver un problème mais de savoir le choisir parmi beaucoup d'autres. A chaque pas en effet, on rencontre des lacunes, des obscurités, des hypothèses arbitraires et des résultats contradictoires. C'est là le lot de toute science qui évolue et la cinétique chimique est en pleine crise de croissance.

Les progrès sont cependant assez importants pour qu'on puisse bien augurer de l'avenir. Ces quinze dernières années nous ont plus appris sur le mécanisme des réactions que la longue période qui s'étend des premières observations de Wenzel (1777) sur la vitesse de la dissolution des métaux dans les acides aux tout premiers travaux d'Hinschelwood (1925).

Dès maintenant, je crois que la cinétique chimique peut affirmer son importance de trois points de vue.

Du point de vue de la *chimie physique*, cette science se trouve particulièrement bien placée pour faire la liaison entre l'expérience et les spéculations théoriques basées sur les méthodes de la mécanique ondulatoire et de la statistique quantique. Il est difficile de concevoir l'aboutissement de cette œuvre monumentale mais on peut d'ores et déjà prévoir qu'elle transformera du tout au tout l'aspect de la science chimique qui, de science essentiellement analogique et descriptive, est en passe de devenir explicative. Déjà, les travaux qui s'étendent de la loi de Moseley (1913) au principe d'exclusion de Pauli (1925) et qui ont donné une base solide à la classification de Mendeleev, nous le font bien sentir.

Du point de vue de la *chimie pure*, le contraste est extrêmement marqué entre l'état des deux grands problèmes qui dominent la chimie : le problème « statique » ou « global » qui, grâce à la chimie descriptive, aux règles usuelles de valence et surtout à la thermodynamique, est parvenu à un haut degré de perfectionnement, et le problème « cinétique ». Ce sera combler une lacune énorme que de pouvoir répondre à la question fondamentale : « comment se fait la transformation d'un système chimique de l'état initial à l'état final ? » — La somme d'efforts dépensés par les chimistes de Van t'Hoff à nos jours ne fait que souligner l'importance de cette lacune.

Du point de vue de la *chimie appliquée* enfin, la cinétique a déjà trouvé des applications concernant la combustion dans les moteurs, la polymérisation et la catalyse. En règle générale d'ailleurs, l'histoire des sciences nous apprend qu'il n'y a pas de progrès de la connaissance pure qui ne soit plus ou moins dicté par des nécessités pratiques et qui, à plus ou moins longue échéance, n'ait trouvé ses applications. En considérant l'important profit que l'industrie a très vite trouvé dans la théorie des équilibres chimiques, en mesurant la distance qui sépare les mémoires essentiellement mathématiques de W. Gibbs et les réalisations actuelles de la grosse industrie chimique de synthèse, on conçoit facilement les services que pourraient rendre à l'ingénieur des lois théoriques devenues suffisamment simples et maniables, qui permettraient de prévoir la durée des réactions ainsi que les conditions d'accélération et de retardement; le « facteur temps » qui échappe à la thermodynamique nous est encore inaccessible, et à l'usine « le temps, c'est de l'argent ».

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LETORT, « Les conceptions actuelles du mécanisme de la réaction chimique » (n° 509 Généralités et processus élémentaires, n° 510 Analyse de la réaction globale) Coll. Actual. Sci. Hermann Ed., Paris 1937.
- (2) Depuis le congrès de la Société de chimie-physique (Paris, oct. 1928), près d'une dizaine de réunions ont eu lieu, spécialement en Angleterre. Il semble que parmi les plus importantes, les plus récentes soient la réunion de la Faraday Society (Manchester, sept. 1937), dont les rapports et discussions ont été publiés aux Transactions of the Faraday Society (janv. 1938) et une réunion tenue aux Etats-Unis d'Amérique « Symposium on Kinetics of homogeneous reactions », dont les rapports et discussions ont été publiés dans le Journal of chemical physics (Coll. 1939).
- (3) HUNTER, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1934 (A 144), 386.
- (4) STRACIE et SOLOMON, *J. Chem. Physics*, 1934, 2, 503.
- (5) TOLMANN « Statistical Mechanics », Chemical Catalog C°, New-York, 1927, p. 237.
- (6) KASSEL, « Kinetics of homogeneous gas reactions » Chemical Catalog C°, New-York, 1932.
- (7) FARKAS, *Z. Elektrochem.*, 1930, 36, 782; *Z. physik. Chem.*, 1930 (B 10), 419. — GRIE et HARTECK, *Z. physik. Chem.*, Bodenstein-Band, 1930, p. 849, cf. sur cette question l'exposé de GUÉRON « Les réactions bimoléculaires » Coll. Actual. Sci., n° 805 Paris, 1939, p. 60.
- (8) LETORT, *C. R.*, 1934, 199, 351, 1617; *J. chim. phys.*, 1937, 34, 265.
- (9) KÜCHLER et LAMBERT, *Z. phys. chem.*, 1937 (B 27), 235.
- (10) GAY et TRAVERS, *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 868.
- (11) VAN T'HOFF « Leçons de chimie physique », Paris, 1898, 1, 197.
- (12) LETORT, *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 206.
- (13) HINSHELWOOD et HUTCHINSON, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1926 (A 111), 380.
- (14) FLETCHER et HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1933 (A 146), 41.
- (15) KASSEL, *J. Phys. Chem.*, 1930, 34, 1166.
- (16) HINSHELWOOD « Kinetics of chemical change in gaseous systems », Oxford Clarendon Press, 3^e éd., 1933.
- (17) BONS, TOWNEND, « Flame and combustion in gases », Londres, 1927. — BONS, Rapports du 5^e Conseil Solvay de Chimie, 1935, p. 119.
- (18) NORRISH, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 150), 36; NORRISH et FOORD, *ibid.*, 1936 (A 157), 503.

- (19) URELOHDE, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 152), 354, 378.
- (20) V. HENRI et WOLFF, *J. phys. et radium* 1929, 10, 81.
- (21) CORDES et SCHENCK, *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 31.
- (22) Rapports et discussions du « Meeting of the Faraday Society on Free Radicals », *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 1 à 230. — DARMOIS, *Rull. Soc. Chim.*, 1935 (5 II), 2053.
- (23) Cf. concernant HO_2 , la revue d'ensemble récente de G. von ELLER et B. LEWIS, *J. Chem. Physics*, 1939, 7, 710.
- (24) BODENSTEIN, Rapport du V^e congrès Solvay de Chimie, 1935, p. 5.
- (25) PANETH et HOFEDITZ, *Rev.*, 1929, 52, 1335; PANETH et LANTSCH, *Rev.*, 1931, 04, 2702; PANETH et HRRZFELD, *Z. Elektrochem.*, 1931, 37, 577.
- (26) P. O. RICE et collaborateurs. Collection, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931-1936; *Chem. Rev.*, 1932, 10, 135; *ibid.*, 1935, 17, 53; *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 152.
- (27) F. O. RICE et K. K. RICE « Aliphatic free radicals » John Hopkins Press, 1935.
- (28) HORN, POLANYI et STYLE, *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 189.
- (29) PATAT et SACCHSE, *Nach. Gesell. Wiss. Göttingen Math. Physik, Klasse Fachgruppe III*, 1935, 1, 41; *Z. physik. Chem.*, 1935 (B 31), 105.
- (30) BURTON, RICCI et DAVIS, *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 265.
- (31) BELGHETZ, *Trans. Far. Soc.*, 1934, 30, 170.
- (32) Cf. concernant le radical CH_3 , la revue d'ensemble récente de BARROW, PEARSON et PURCELL, *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 880.
- (33) BODENSTEIN, *Z. physik. Chem.*, 1933 (B 20), 451.
- (34) M. LETORT, *C. R.*, 1933, 197, 1042; *ibid.*, 1935, 200, 312; *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 428.
- (35) P. O. RICE et HERZFELD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 284.
- (36) THOMPSON et HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1929 (A 124), 219.
- (37) FORD et NORRISH, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 152), 196.
- (38) ALLEN et SICKMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1251, 2033.
- (39) Cf. SCHUMACHER, *Angew. Chem.*, 1937, 50, 483 et HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1203.
- (40) BAIRSTOW et HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1147 et 1155.
- (41) FAULL et ROLLEPSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1755.
- (42) Cf. spécialement STAVELEY et HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1568; *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 845.
- (43) Cf. SACCHSE, *Z. physik. Chem.*, 1934 (B 24), 429.
- (44) TAYLOR et BURTON, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 414; DAVIS et BURTON, *ibid.*, p. 1075.
- (45) POLANYI, « Atomic reactions » William and Norgate Ed. Londres, 1933.
- (46) AUDUBERT et collaborateurs, *C. R.*, 1933, 196, 1883; *C. R.*, 1936, 202, 131, 1047, 1504.
- (47) AUDUBERT et RALEA, *C. R.*, 1939, 208, 983.
- (48) CREMER et POLANYI, *Z. physik. Chem.*, 1933 (B 21), 459.
- (49) AUDUBERT et MURAOUR, *C. R.*, 1937, 204, 431; AUDUBERT, *C. R.*, p. 1192; AUDUBERT et MATTLER, *C. R.*, 1938, 206, 1639.
- (50) MOELWYN-HUGHES, « The kinetics of reactions in solutions » Oxford Clarendon Press, 1933.
- (51) HINSHELWOOD, *Rull. Soc. Chim.*, 1935 (5 II), 1786.
- (52) Cf. par exemple : PHASE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1779.
- (53) Cf. par exemple : LETORT, *J. chim. phys.*, 1937, 34, 265.
- (54) ALYEA et HABER, *Z. physik. Chem.*, 1930 (B 10), 193.
- (55) DANIELS et VELTMANN, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 756; PHASE, *ibid.*, p. 749.
- (56) SEMENOFF, « Chemical kinetics and chain reactions » Oxford Clarendon Press, 1935.

- (57) GUÉNON « Les réactions bimoléculaires » Coll. Actual. Sci., n° 805 Hermann Ed., Paris, 1939.
- (58) WINKLER et HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935 (A 149), 355.
- (59) CHRISTIANSEN, Kongel. Danske Videnskab. Selskab., *Math., phys.*, 1919, 1, 14.
- (60) HERZFELD, *Z. Elektrochem.*, 1919, 25, 301; *Ann. Physik*, 1919, 59, 635.
- (61) POLANYI, *Z. Elektrochem.*, 1920, 26, 50.
- (62) SEDDON et TRAVERS, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1936, (A 156), 234; TRAVERS, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 735.
- (63) HINSHELWOOD, FLETCHER, VERHOEK et WINKLER, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1934, (A 156), 327.
- (64) LEIGHTON et MORTENSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 448.
- (65) VERHOEK, *Trans. Far. Soc.*, 1935, 31, 1527.
- (66) LETORT, *C. R.*, 1936, 202, 491; *J. Chim. phys.*, 1937, 34, 312.
- (67) SMITH, *Trans. Far. Soc.*, 1939, 35, 1328.
- (68) LETORT et PAUWEN, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 1936, p. 163.
- (69) LETORT, *J. Chim. phys.*, 1937, 34, 355.
- (70) F. O. RICE, JONHSTON et EVERING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3529.
- (71) F. O. RICE et JONHSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 214.
- (72) LEERMAKERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1537.
- (73) BARAK et STYLE, *Nature*, 1935, 135, 307.
- (74) V. HENRI, *C. R.*, 1934, 199, 848.
- (75) GOLDFINGER, LASAREFF et LETORT, *C. R.*, 1935, 200, 1593.
- (76) VON MÜFFLING et MAESS, *Z. Elektrochem.*, 1938, 44, 428.
- (77) AKEROYD et NORRISH, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 890.
- (78) STAVELBY et HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 818; 1937, p. 1568.
- (79) JAHN et TAYLOR, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 470.
- (80) PRETTRE « Les réactions en chaînes » Coll. Actual. Sci., n° 425 et 428; Hermann Ed., Paris, 1936.
- (81) KOWALSKY, *Phys. Z. Sowjetunion*, 1932, 1, 595; 1933, 4, 723.
- (82) HINSHELWOOD et WILLIAMSON « Reaction between hydrogen and oxygen », Oxford Clarendon Press, 1934.
-

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 11 JUILLET 1941.

Présidence de M. R. DELABY, Secrétaire général.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé membre, M. JARRIJON.

Est présenté et nommé membre : M. GINIEWSKI (Isidore, Otto), 1, rue du Commerce, à Montpellier (Hérault), présenté par MM. LAFITTE et MOUSSERON.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

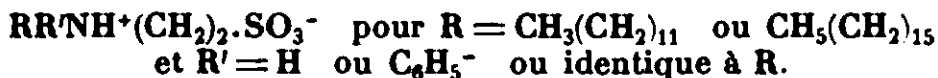
Carburants et lubrifiants nationaux, par Ch. BERTHELOT, avec la collaboration de Ph. LECHERES et A. HOT, Paris, Dunod et C^{ie}, 1941.

La lourbe, un carburant, un engrais, par Ch. BERTHELOT. Préface de A. KLING, Directeur du Laboratoire municipal de Chimie de la Ville de Paris, Dunod et C^{ie}, Paris, 1941.

M. MARSCHALK demande l'ouverture du pli cacheté n° 788 déposé le 17 juin 1939 et intitulé *Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire*. Ce pli cacheté sera publié dans un prochain bulletin.

M. RUMPF expose ses « *Recherches sur quelques acides alcoyl-aminoéthyl-sulfoniques de poids moléculaire élevé* ».

En milieu alcalin, l'alcoylation directe de la taurine ou de la phényltaurine a fourni des dérivés substitués à l'azote par de longues chaînes aliphatiques :



Ces molécules amphotères, chimiquement bien définies, sont stables et très émulsives en présence de bases ou d'acides forts. Vers p_H 7, elles présentent une solubilité dans l'eau froide et un pouvoir émulsif pratiquement nuls.

L'acide *bis*-dodécylaminoéthylsulfonique, les acides *mono* et *bis*-hexadécylaminoéthylsulfoniques et, à un moindre degré, l'acide dodécylphénylaminoéthylsulfonique peuvent être dissous, non seulement dans les corps gras, mais aussi dans le benzène, particularité exceptionnelle pour des électrolytes. La découverte de molécules amphotères simples, solubles dans un liquide non polaire,

permet d'envisager diverses applications physico-chimiques ou pharmacologiques.

C'est dans ce but qu'en collaboration avec M^{lle} R. Kwas, l'auteur met actuellement au point quelques méthodes de préparation qui fourniront, à l'état pur, plusieurs types d'acides aminosulfoniques laurylés ou cétylés :

1° A partir d'amines possédant une longue chaîne hydrocarbonée ;

2° A partir de la taurine ou de l'acide sulfanilique ;

3° A partir des alcoyléthanolamines supérieures.

Ces derniers composés sont purifiables par distillation sous une pression de l'ordre du millimètre de mercure ; ils possèdent, eux aussi, des propriétés superficielles remarquables.

M. Didier BERTRAND communique « *Sur le dosage du vanadium chez les végétaux* : I. *Recherches spectrographiques*, II. *Emploi de la réaction à l'eau oxygénée*, III. *Emploi du cupferron et méthode de dosage* » et « *Sur la diffusion du vanadium dans la terre arable* ».

I. *Recherches spectrographiques*. — La méthode de l'arc entre charbons, très sensible n'est pas applicable à la recherche du vanadium dans les cendres de végétaux, parce que non seulement tous les charbons contiennent de ce métal, mais encore les raies de celui-ci sont considérablement renforcées lorsqu'on analyse des sels alcalins. La méthode des sels fondus de Gramont ne présente pas cet inconvénient et sa sensibilité : de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ environ du poids de cendre (avec un minimum de 0,3 g de cendre) est en général suffisante.

II. *Emploi de la réaction à l'eau oxygénée*. — Avec un écran bleu et un colorimètre à cellules photoélectriques, il est possible de doser jusqu'à la quantité minimum de 3 gamma de vanadium. Mais par suite de la présence générale du titane chez les végétaux, il devient nécessaire d'opérer en présence du fluorure de sodium. On ne peut plus alors doser qu'un minimum de 5 gamma de vanadium. L'étude de la courbe d'absorption montre que les circonstances les plus favorables sont vers 4.500 Å ou vers 3.900 Å.

III. *Emploi du cupferron et méthode de dosage*. — Pour des p_H compris entre 3,5 et 1,5 le chloroforme extrait intégralement le vanadium d'une solution dans laquelle on a ajouté du cupferron. Si le milieu ne contient pas d'oxydant énergique, le chloroforme se colore en rouge, pour virer au jaune, puis au vert. La coloration jaune est assez stable pour permettre en utilisant un colorimètre à cellules photoélectrique de doser jusqu'à la quantité minimum de 0,4 gamma de V jusqu'à des concentrations de $1 \cdot 10^{-9}$. Le fer, le titane et le cérium qui gênent sont éliminés par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. Le cuivre est éliminable par l'hydrogène sulfuré. Dans le cas des cendres de végétaux il faut faire une extraction préalable du V par le cupferron à p_H 1,8 comme pour le Mo (*Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 1676). La méthode permet de doser jusqu'à la limite inférieure de 0,002 mg de V dans 100 g de matière sèche.

La méthode de dosage du vanadium dans les végétaux décrite dans ce bulletin est applicable aux terres. L'analyse de 20 échantillons d'origines et de natures très diverses a donné des chiffres variant de 3,1 à 68 mg de métal par Kg de sol.

SÉANCE DU VENDREDI 24 OCTOBRE 1941.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. SAITO (Eiichi), 11, rue de Clermont, Aublère (Puy-de-Dôme), présenté par MM. P. LAURENT et FROMAGEOT.

M. TSATSAS (Georges), Assistant à la Faculté des Sciences d'Athènes, Institut de Chimie de Montpellier (Hérault), présenté par M^{lle} CAUQUIL et M. CALAS.

M. GUITER (Henri), Agrégé de l'Université, Docteur ès sciences physiques, Professeur au Lycée de Montpellier (Hérault), présenté par MM. GAY et CARRIÈRE.

M. DEUTCH (William), Ingénieur chimiste, Établissements Torillon, 11, rue Montlosier, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), présenté par MM. KIRMANN et LAURENT.

M. GILLY (Pierre), Ingénieur chimiste, Riou-Courourd, route de Nice, Grasse (A.-M.), présenté par MM. IGOLEN et BRUN.

M. AUBERT (Jean) et M. TROUILLOUX (Antoine), Ingénieurs à la Société d'Électro-Chimie d'Ugine, Usine des Ciavaux de la Société d'Électro-Chimie d'Ugine (Isère), présentés par MM. PAINVIN et JOLIBOIS.

LABORATOIRE DE CHIMIE C DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e), présenté par MM. VOLKRINGER et G. CHAMPETIER.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 17 septembre par M. LESPAGNOL et M^{lle} BAR (834); le 17 septembre par MM. LESPAGNOL et BERTRAND (n° 835); le 13 octobre par M. NORMANT (n° 836).

Le PRÉSIDENT fait part des décès de Paul SABATIER et de Georges CHAVANNE dans les termes suivants :

Depuis sa dernière réunion, la Société chimique a perdu deux de ses membres qui l'honoraient le plus : Paul SABATIER et Georges CHAVANNE.

A la veille de la guerre, dans ce qui devait être notre dernière grande manifestation avant la tourmente, nous avions la bonne fortune d'entendre, dans cette salle même, Paul SABATIER nous exposer l'origine et le développement de ses si célèbres travaux sur la catalyse par le nickel.

Par la force, la clarté, la tenue de son exposé, SABATIER étonna et charma un auditoire qui fit au célèbre vieillard la plus chaude ovation. Ce fut aussi la dernière conférence de SABATIER qui sut être, durant sa vie, à la fois un professeur de très grande classe dont l'influence fut grande sur la formation d'une riche pléiade de chimistes (c'est lui qui créa l'Institut chimique de Toulouse) et un savant universellement connu, dont le nom reste attaché au mot de « *catalyse* » qui domine un des chapitres les plus importants de la chimie moderne.

Paul SABATIER est né à Carcassonne le 5 novembre 1854. Reçu en 1874 à la fois à l'École Polytechnique et à l'École Normale, il opte pour cette dernière. Il en sort en 1877 agrégé de physique avec le n° 1. Après une année d'enseignement au Lycée de Nîmes, il revient à Paris comme préparateur de Berthelot.

C'est sous la direction de ce grand maître qu'il fait sa thèse de doctorat sur les sulfures métalliques. Reçu docteur en 1880, il est nommé maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux. C'est de là qu'il vient, en 1882, comme chargé de cours à la Faculté des sciences de Toulouse, qu'il ne devait plus quitter jusqu'à sa mort, repoussant, pour y rester, toute offre de nomination à Paris.

Ses collègues l'ont nommé Doyen en 1905 et il a rempli cette charge presque jusqu'à la retraite.

L'œuvre de SABATIER est très variée, touchant à la chimie physique par des études de thermochimie et de spectres d'absorption, à la chimie minérale par ses travaux sur les sulfures, sur les oxydes de l'azote et sur les nitrures; mais c'est surtout au développement moderne de la chimie organique que se trouve associé le nom de Paul SABATIER.

Quand un chimiste parle de la catalyse, ce moyen qui est venu si étonnamment rajeunir les méthodes de la chimie, il ne peut pas ne pas penser à SABATIER qui en a été le principal « inventeur », et qui en a montré, particulièrement en chimie organique, l'extraordinaire fécondité.

Le Prix Nobel de chimie de 1912 était accordé, pour ces travaux sur la catalyse, à SABATIER; il partageait ce prix avec une autre gloire de la chimie française, GRIGNARD.

Je ne puis développer ici l'œuvre considérable de SABATIER; une notice détaillée lui sera consacrée dans le *Bulletin*, mais je dois exprimer ici le deuil profond qu'est, pour la chimie française, la disparition de ce grand savant et dire à la famille du disparu la grande part que la Société chimique prend à sa peine.

Georges-Charles CHAVANNE, né le 9 octobre 1875 dans une petite ville du Doubs, était reçu à l'École Polytechnique et à l'École Normale en 1895. Lui aussi optait pour cette dernière école.

Après son agrégation, il reste à l'École Normale comme agrégé-préparateur de chimie et y prépare sa thèse de doctorat qu'il passe en 1904.

CHAVANNE accepte alors d'aller, comme chargé de cours, à

l'Université de Bruxelles. Il y a un grand mérite pour un jeune savant qui a sa carrière universitaire toute tracée, toute assurée en France, à quitter sa patrie pour aller à l'étranger, même dans un pays aussi près du nôtre à tous les points de vue, que l'est la Belgique, pour défendre le renom et assurer le rayonnement de la science française. CHAVANNE accepte cette mission qu'il poursuit jusqu'à sa mort, gagnant le respect et la sympathie profonde de ses collègues et de ses disciples belges.

CHAVANNE fit à l'Université de Bruxelles une carrière brillante. Professeur ordinaire en 1910, il est nommé Président de la Faculté des sciences en 1920, ce qui ne l'empêche pas, pendant la guerre de 1914, de venir faire, en France, tout son devoir militaire.

Je ne puis songer à développer ici l'œuvre chimique considérable de notre collègue; une notice, qui sera écrite par M. DUCLAUX, lui sera consacrée.

Je rappellerai seulement les distinctions honorifiques que lui valurent ses travaux et ses services.

Croix de guerre en 1915; Chevalier de la Légion d'Honneur en 1919; Officier en 1923; Officier de l'Ordre Belge de la Couronne en 1921; Commandeur de l'Ordre de Léopold en 1939.

CHAVANNE a présidé la Société chimique de Belgique de 1914 à 1920.

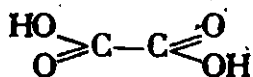
Il était membre de l'Académie Royale de Belgique en 1923.

Nous vîmes CHAVANNE, arrivant de Bruxelles en mai 1940. L'exode sur Bordeaux et de là sur la Savoie ne put qu'aggraver un état de santé déjà très mauvais. Il était cependant hanté, après l'armistice, par ce qu'il regardait comme son devoir de rejoindre son poste à Bruxelles. Mais l'autorisation ne lui en est donnée qu'en juillet dernier. Malgré son état de faiblesse extrême, il entreprend le voyage et parvient à Bruxelles le 14 juillet. Il décédait le 29 juillet à son poste.

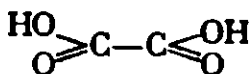
Tous ceux qui ont connu, comme j'en ai eu le bonheur, cet homme droit, simple, énergique et patriote, ce savant étonnant que fut CHAVANNE ont appris avec une très profonde tristesse sa disparition.

M. Cl. DUVAL, au nom de M. LECOMTE et au sien, expose de « *Nouvelles idées sur la structure des acides oxaliques et des ozalates* ».

L'alternance des spectres Raman et d'absorption infra-rouges de l'acide oxalique ordinaire, monoclinique, laisse prévoir que ce dernier a une configuration trans



La déshydratation et la réhydratation systématiques de ce dernier ont permis de mettre en évidence par son spectre d'absorption infra-rouge, puis d'isoler à l'état solide, l'isomère attendu, l'acide oxalique cis



Présentation de ce nouvel acide. Ses propriétés. Le suint du mouton contient de l'acide cis; les plantes renferment un mélange de cis et de trans.

Le passage de l'une des formes dans l'autre.

Étude des deux acides oxaliques anhydres.

Seul, l'acide cis donne un anhydride jusqu'ici inconnu des chimistes.

Étude d'une cinquantaine d'oxalates simples et complexes et identification de leurs bandes d'absorption infra-rouges.

Analogies entre les groupements C_2O_4 et N_2O_4 . Conséquences.

Nouvelle méthode pour la distinction entre un sel double et un complexe effectuée avec 1/10 mg. de substance.

Un cas d'isomérisie jusqu'ici inexpliqué dans la chimie des complexes: celui des deux formes, claire et sombre, des plato-oxalates de Vèzes et Blondel.

M. L. DOMANGE communique sur le *Dosage du fluor à l'état de fluorure de bismuth*.

Le fluorure de bismuth se présente sous la forme d'un solide blanc, non gélatineux dans les conditions de l'analyse, se séparant facilement par filtration.

En respectant le mode opératoire indiqué, sa solubilité est négligeable.

Son poids moléculaire élevé est particulièrement favorable (coefficient analytique: 0,21428).

La précipitation se fait à froid à l'aide d'une solution acétique de nitrate de bismuth. Le fluorure est séché à 100°-105° puis pesé.

Le dosage est impossible en présence de certains ions tels que : Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} .

SÉANCE DU 14 NOVEMBRE 1941.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société:

MM. SAITO, TSATSAS, GUITER, DEUTCH, GILLY, AUBERT et le LABORATOIRE DE CHIMIE C de la FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société:

M. FAVRO (Léon), Étudiant de l'École de Chimie de Marseille, 24, rue d'Endoume, à Marseille, présenté par MM. IGOLEN et BRUN.

M. JACQUÉ, Maître de conférences de l'École Polytechnique et

Directeur du Comité d'organisation des Carburants et Lubrifiants de synthèse au Ministère de la production industrielle, 88 bis, boulevard La Tour-Maubourg, Paris (7^e), présenté par MM. DUBRISAY et CHAUDRON.

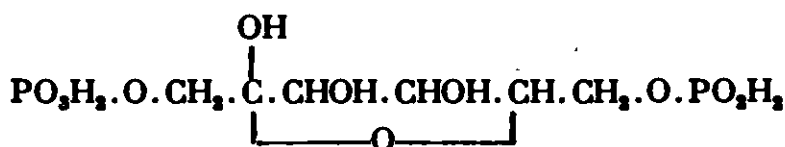
MM. GUILLEMIN et DE LA CLERGERIE, anciens élèves de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris (5^e), présentés par MM. DUBRISAY et CHAUDRON.

Le pli cacheté suivant a été déposé: le 26 octobre par M. BOUILLOT (n° 837).

La Société a reçu l'ouvrage suivant: *Synthèses à partir des dérivés dichloroalcoylés de l'anisol*, par M. M. ANGLADE, Docteur ès sciences, Bordeaux, 1940.

M. J. COURTOIS expose l'action de l'acide periodique sur l'acide hexose diphosphorique.

En milieu acide et à la température ordinaire l'hexosediphosphate est oxydé par trois molécules d'acide periodique, il se forme deux molécules d'acide formique, une d'acide phosphoglycolique et une de diosephosphate (ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique).



L'auteur a pu confirmer cette équation par diverses déterminations analytiques ainsi que par l'isolement et l'identification des trois corps formés.

L'oxydation périodique de l'hexosediphosphate permet de confirmer la constitution attribuée à ce corps.

M. G. CHAUDRON, en son nom et celui de M. L. MOREAU, fait une communication sur la *Diffusion de l'hydrogène dans les métaux à la température ordinaire*.

Les métaux dissolvent de l'hydrogène en quantité importante. Ce chargement se fait uniquement par l'hydrogène atomique. Dans le réseau métallique, l'hydrogène se trouve sous forme de protons qui à cause de leur petitesse présentent une grande mobilité. Les auteurs ont fait de nouvelles expériences sur l'influence du courant électrique sur le cheminement des protons. Application à l'étude de la structure des métaux.

SÉANCE DU VENDREDI 28 NOVEMBRE 1941.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. FAVRO, JACQUE, GUILLEMIN, DE LA CLERGERIE.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

M. NICOLAS (Louis), Ingénieur aux Établissements KUHLMANN, Usine d'Oissel (Seine-Inférieure), présenté par MM. DUCHEMIN et BERR.

MM. WENDLING (René) et RINDERKNECHT (Jean), Ingénieurs aux Établissements KUHLMANN, Usine de Villers (Oise), présentés par MM. DUCHEMIN et BERR.

M. CHATELET (Marcel), Agrégé des Sciences physiques, Chef de Travaux à la Faculté des sciences de Paris, Institut de chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5^e), présenté par MM. HACKSPILL et G. CHAMPETIER.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Le bois, matière première de la Chimie moderne* (Collection l'Actualité technique), par M. A. GUILLEMONAT, préface de M. G. DUPONT, Professeur à la Sorbonne, 1 vol. Dunod et C^{ie}, Paris, 1941.

M. GUILLEMONAT, en son nom et celui de M. P. TRAYNARD, fait une communication « *sur la lignine dite « originelle » et l'éthanol-lignine d'épicéa* ».

La lignine dite « originelle » obtenue par Brauns, par simple extraction du bois à l'alcool, a été reproduite. Les données analytiques concordent et plaident par suite en faveur d'un corps pur. Elles sont, par contre, en désaccord avec la formule proposée par Brauns. L'action du sulfocyanogène a montré qualitativement l'existence de liaisons éthyléniques. Sur l'éthanol-lignine obtenue par les procédés habituels, il a été effectué les dosages des groupes méthoxyles et éthoxyles, ainsi qu'une cryoscopie dans le camphre. Les résultats analytiques, qui restent constants quelle que soit la durée de l'éthanololyse, s'accordent parfaitement avec la formule :



L'introduction du groupement éthoxyle lors de l'éthanololyse du bois est donc plus importante qu'on ne le supposait jusqu'alors, et l'étude de la lignine résiduelle montre par ailleurs que ce traitement modifie considérablement le bois.

M. BUU-HOI, en son nom et celui de M. P. CAGNIANT, communique « *sur une nouvelle synthèse du phtiocol et une classe nouvelle de phénanthrène-quinones* ».

Les auteurs, au cours d'une étude générale sur l'énolisation des cyclanones, ont appliqué la réaction d'Ehrlich et Sachs (condensation des *p*-nitrosodialcoylanilines avec les groupes $-\text{CH}_2-$) à des tétralones substituées et des téthantrénones simples ou substituées. Deux résultats pratiques intéressants ont été obtenus :

1° Une nouvelle synthèse totale du phtiocol, constituant anti-hémorragique du bacille de Koch;

2° La synthèse de paraquinones du phénanthrène.

M. RAYMOND-HAMET expose ses travaux « *sur l'ibogaïne* »

Bien que le principal alcaloïde cristallisé du *Tabernanthe Iboga* BAILLON, désigné presque simultanément sous les noms d'ibogaïne et d'ibogine, soit utilisé en thérapeutique humaine, on ne sait rien de sa constitution moléculaire et sa formule brute elle-même est controversée.

L'auteur a pu préparer un chlorhydrate d'ibogaïne en cristaux blancs dont le pouvoir rotatoire est de -37° dans l'eau et de -67° dans le méthanol, et dont les valeurs microanalytiques ne permettent pas de décider entre les deux formules :



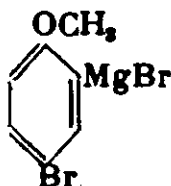
L'ibogaïne est une base indolique monométhoxylée dans laquelle on n'a pu mettre en évidence ni hydroxyle phénolique ni groupement dioxyméthylène.

Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

Carbonatation anormale des magnésiens du dibromo-2.4-anisol
par M. Marcel PATY.

(10-7-1941)

Dans une communication antérieure (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1301; Thèse Paris 1940), j'ai signalé que l'on pouvait préparer facilement les deux combinaisons magnésiennes (mono- et di-) du dibromo-2.4 anisol.



Il suffit d'entraîner la réaction au moyen de C_6H_5Br , et d'agiter en opérant dans une atmosphère d'hydrogène et en chauffant pendant 2 heures au bain-marie tiède. On obtient ainsi 64 0/0 de monomagnésien et 18,5 0/0 de di-magnésien. Le rendement en di-magnésien peut être porté à 51,5 0/0 contre 32 0/0 en monomagnésien, en ayant recours à la méthode d'entraînement de Grignard.

Ces rendements avaient été déterminés par l'*hydrolyse*. Celle-ci conduit : d'une part, au para-bromo-anisol ($E_{b,16} = 99-101^\circ$; $n_D^{20} = 1,5640$; $d_4^{20} = 1,494$), correspondant au mono-magnésien résultant de l'action du magnésium sur le brome fixé en ortho par rapport à $-OCH_3$;

d'autre part, à l'anisol ($E_{b,17} = 53-54^\circ$; $n_D^{21} = 1,5490$), correspondant au di-magnésien.

L'*oxydation* donne de l'anisol, du *p*-bromo-anisol, du bromo-4-gaïacol, et une huile brune qui doit provenir d'une décomposition du diphénol que l'on devrait obtenir.

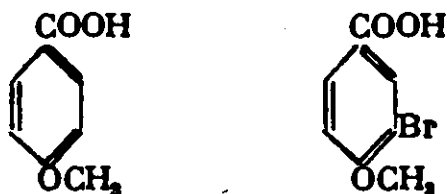
Le bromo-4-gaïacol cristallise de l'éther de pétrole en prismes hexagonaux aplatis, $F = 66^\circ$. Hydrogéné en présence de nickel de Raney et de potasse, suivant la méthode que j'ai exposée antérieurement (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 1, 1600; Thèse Paris 1940); il perd son brome en donnant le gaïacol, cristallisant mal de l'alcool, à odeur caractéristique, $F. 30-32^\circ$, alors que la monométhyl-hydroquinone cristallise de l'eau en lamelles irisées, $F. 53^\circ$. L'oxyhydrile est donc bien fixé en ortho par rapport à $-OCH_3$, et le magnésium agit donc d'abord sur l'atome de brome le plus actif, qui, on le sait, est en ortho par rapport à OCH_3 .

Quant à la *carbonatation*, elle s'était révélée anormale : au lieu de donner l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque (aiguilles de l'eau, $F. 119^\circ$), et l'acide méthoxy-4 iso-phthalique (aiguilles de l'eau, $F. 261^\circ$), elle m'avait conduit à un seul corps à fonction acide, cristallisant du mélange éther-chloroforme en aiguilles très fines, $F. 223-224^\circ$, ayant une forte odeur de gaïacol. A partir de 53,4 grammes (1/5 molécule) de dibromo-2.4 anisol, que l'on opère de façon à avoir prépondérance du mono- ou du di-magnésien, on obtient 25 g de ce corps dont je n'avais pas encore réalisé l'identification.

Des dosages de brome ($Br\ 0/0 = 34,26$), de méthoxyle ($OCH_3\ 0/0 = 13,48$) et un indice d'acide ($I_a = 239,1$), nous avaient conduit à admettre que nous avions affaire à un isomère de l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque (calculé pour $C_8H_7O_3Br$: $Br\ 0/0 = 34,63$; $OCH_3\ 0/0 = 13,42$; $I_a = 242,4$).

Enfin, par hydrogénation en présence de nickel de Raney et de potasse, nous avons obtenu un acide ne contenant plus de brome; il se sublime, et cristallise de l'alcool et de l'eau en aiguilles $F. 183-184^\circ$. C'est l'acide méthoxy-4-benzoïque, ou acide anisique.

Le groupement $-COOH$ se trouve donc placé en para par rapport à $-OCH_3$; et, par conséquent, le produit de la carbonatation des magnésiens du dibromo-2.4-anisol est l'acide bromo-3-méthoxy-4-benzoïque, ou acide bromo-3-anisique.



Ce résultat semblerait donc démontrer que, dans ce cas, le magnésium agit d'abord sur le brome situé en para par rapport à OCH_3 , et non sur celui fixé en ortho qui doit être normalement le plus actif, ainsi que l'ont d'ailleurs prouvé l'hydrolyse et l'oxydation.

Nous n'avons pas encore trouvé une explication satisfaisante de ce fait. Quoi qu'il en soit, la carbonatation des magnésiens du dibromo-2.4-anisol donne lieu à une anomalie d'un type non encore signalé, alors que leur oxydation et leur hydrolyse se produisent de façon normale.

Préparation de dérivés bromés du méthoxy-2 naphthalène ;
par R. QUELET et M. PATY.
(10.7.1941.)

Après avoir rappelé les méthodes de préparation du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène, du dibromo-1.6 méthoxy-2 naphthalène et du bromo-6 méthoxy-2 naphthalène, méthodes basées sur la méthylation des bromonaphtols correspondants, les auteurs indiquent les résultats qu'il sont obtenus dans la bromuration directe du β -naphtolate de méthyle.

En traitant cet éther-oxyde par une proportion équimoléculaire de brome, au sein de l'acide acétique, on obtient le bromo-1 méthoxy-2 naphthalène ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OBr}$) avec un rendement de 95 0/0. Le produit se présente en aiguilles blanches (alcool) fondant, comme l'indique la littérature, à 84-85°.

La bromuration, effectuée dans le sulfure de carbone et en présence d'eau, donne de moins bons résultats et le rendement en dérivé bromé ne dépasse guère 75 0/0.

En utilisant deux molécules de brome pour une molécule de β -naphtolate de méthyle, on aboutit au dibromo-1.6 méthoxy-2 naphthalène ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OBr}_2$), lamelles (alcool) F. 102-103°. Là encore, le solvant de choix est l'acide acétique; il permet d'obtenir un rendement de 80 0/0, tandis qu'en présence d'eau et de sulfure de carbone, on observe une résinification importante.

Des essais de déshalogénéation partielle, tentés dans le but de passer du dibromo-1.6 méthoxy-2 naphthalène au dérivé monobromé en 6, n'ont pas donné de résultats positifs. Vis-à-vis des agents de réduction habituels, les deux atomes de brome ne manifestent pas de différence notable d'activité et disparaissent en même temps. La seule méthode permettant d'obtenir le bromo-6 méthoxy-2 naphthalène reste celle qui consiste à métyler le naphtol correspondant, lequel a été préparé par déshalogénéation partielle des dibromo-1.6 et 3.6- β -naphtols (Armstrong et Davis, *Chem. N.*, 1896, 79, 39; Lesser et Gad, *Ber dtsh. Chem. Ges.*,

1923, 56, 963; Jakes, *Coll. Trav. Chim.*, Tchécoslovaquie, 1929, 1, 245).

Chlorométhylation du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène ;
par R. QUELET et M. PATY.
(10.7.1941.)

En traitant par le gaz chlorhydrique un mélange de bromo-1 méthoxy-2 naphthalène, de formol et d'acide acétique, les auteurs obtiennent, avec un rendement de 60 0/0, un dérivé chlorométhylé auquel l'analyse assigne bien la formule $C_{12}H_{10}OClBr$. C'est vraisemblablement le bromo-1 méthoxy-2 chlorométhyl-6 naphthalène mais, étant donné l'absence presque totale de dérivés de cette série, il reste encore quelques vérifications à effectuer avant de pouvoir fixer d'une façon certaine la position du groupement CH_2Cl .

Très soluble dans les solvants habituels : éther, alcool, acétone, tétrachlorure de carbone, etc., il cristallise en aiguilles F. 144-145°. Il est doué d'une très grande activité chimique et s'hydrolyse facilement. Lorsqu'il est humide, il réagit directement sur l'alcool méthylique chaud en donnant l'éther-oxyde correspondant : $C_{12}H_{12}O_2Br$, aiguilles jaune pâle, F. 114-115°.

Traité par le cyanure de potassium en solution hydro-alcoolique, il fournit un nitrile bromo-méthoxy-phénylacétique $C_{12}H_{10}OBrN$, prismes (acétone) F. 145-146°, lequel par hydrolyse donne un acide $C_{12}H_{11}O_2Br$, lamelles (eau, alcool), F. 219-220°.

Enfin, l'oxydation ménagée du chlorure par le nitrate de cuivre en solution hydro-acétique conduit à un aldéhyde bromo-méthoxy-naphtolique $C_{12}H_9O_2Br$, aiguilles (alcool méthylique) F. 100-101°. En prolongeant l'oxydation on aboutit à l'acide bromo méthoxy-naphtolique correspondant : $C_{12}H_9O_3Br$, aiguilles (acétone). F. 161-162°.

Une réaction colorée de la farine de banane ;
par A. DANGOUMAU.
(10-7-1941.)

La farine de banane est d'après Balland, très employée dans les pays producteurs (Archipel Indien, Iles du Pacifique, côte occidentale d'Afrique, Brésil, etc.) ; on la consomme à l'état de bouillie, de galette ou de gâteaux. On a cherché à l'introduire en Angleterre, en Allemagne et aussi en France sans grand succès.

Actuellement, sous la pression des circonstances et d'après les possibilités d'approvisionnement, on assiste à des essais d'emploi comme farine succédanée.

Son apport dans l'alimentation est surtout glucidique, on trouvera dans Balland quelques analyses de fruits et de féculs. Voici une analyse récente d'une farine commerciale effectuée au Laboratoire Municipal.

Eau.....	13,48
Matières grasses.....	0,34
Matières minérales.....	0,88
Matières azotées.....	2,75
Matières amylacées et sucrées.....	81,95
Cellulose.....	0,6

L'action de l'acide chlorhydrique dilué, à chaud sur la pulpe ou la cosse de banane provoque l'apparition d'un colorant rouge grenat, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et le chloroforme, vraisemblablement analogue aux pigments anthocyaniques. Les alcalis le font virer au vert bouteille. Ces teintures sont sensibles à l'action de l'air et de la lumière et ne tardent pas à s'altérer.

L'examen, au spectroscope à réseau de Zeiss, en lumière blanche, de la solution aqueuse rouge, n'a fait apparaître aucune bande caractéristique et la solution éteint seulement, suivant la plus ou moins grande épaisseur, les radiations différentes du rouge.

La farine de banane même ancienne présente les mêmes caractères. Ceux-ci permettraient par le traitement indiqué de la reconnaître dans les mélanges. La teinte rose provoquée par l'action de l'acide est encore bien sensible dans un mélange où la teneur en farine de banane est de 1 0/0.

On pourra opérer ainsi :

Dans un ballon à fond plat de 200 cm³ introduire 10 g du mélange de farines, ajouter 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 0/0, porter à l'autoclave et maintenir 20 minutes, refroidir et filtrer, aider la filtration en ajoutant une pincée de talc si nécessaire, examiner sous épaisseur suffisante, dans des tubes de polarimètre par exemple.

Effectuer un essai à blanc avec une farine de froment pure... pratiquer les examens rapidement, les colorants sont sensibles aux actions de l'air et de la lumière.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° I. — Recherches sur les aldols : I. Aldollation par les chlorures d'acides et polymérisation des aldols; par M. BACKÈS.

(19.6.1941.)

POCl_3 résinifie les aldéhydes; la réaction peut être modérée par refroidissement et l'on obtient alors les aldols correspondants : nous avons obtenu ainsi les aldols de l'éthanal, du propanal, de l'isobutanal et de l'heptanal. Mais souvent, sous l'action de POCl_3 et de la chaleur, l'aldol se déshydrate immédiatement et on n'obtient que l'acroléine : c'est le cas de l'aldol du butanal, des aldols mixtes de l'aldéhyde benzoïque et de l'éthanal, de l'aldéhyde benzoïque et de l'heptanal.

SOCl_2 et SO_2Cl_2 donnent des résultats plus complexes.

Les aldols purs se dimérisent facilement. En solution, les aldols restent monomères dans les solvants qui renferment l'un des groupement fonctionnels de l'aldol; dans les autres, c'est le dimère qui prédomine. La vapeur, dimère au point d'ébullition, se dépolymérise rapidement quand la température s'élève.

L'étude chimique et l'étude spectroscopique des aldols, en vue de la détermination de leur structure moléculaire, feront l'objet de deux mémoires qui seront publiés ultérieurement.

INTRODUCTION

On désigne sous le nom d'aldols les aldéhydes-alcools- β . Le premier représentant de cette classe, le butanal-1-ol-3, a été découvert et étudié longuement par Würtz (1 à 7). Les homologues de l'aldol de l'éthanal, ainsi que les aldols mixtes ont été étudiés par Lieben et ses élèves (14). Plus récemment, la question de la préparation des aldols a été reprise au laboratoire de Grignard et mise au point définitivement (15 à 19).

Le présent travail a son origine dans une série d'observations de M. Barbot (non publiées). En étudiant la préparation du dichloro-1,1 heptane par action de PCl_5 sur l'heptanal, M. Barbot a essayé d'améliorer le rendement de cette réaction en diluant PCl_5 dans POCl_3 . Dans ces conditions, le rendement en dichloro-1,1 heptane était nul : tout s'était résinifié sous l'action de POCl_3 . M. Barbot a vérifié que POCl_3 avait effectivement une action sur les aldéhydes. La réaction abandonnée à elle-même est violente et conduit à des produits indistillables. Mais elle peut être modérée par refroidissement en jetant la masse réactionnelle dans la glace au moment opportun. Après extraction et lavage, on obtient, dans le cas de l'heptanal, un produit défini, incolore, distillant à 103° sous 0,2 mm.

Connaissant ainsi la possibilité d'obtenir des produits définis, j'ai

examiné l'action de plusieurs chlorures d'acides minéraux sur différents aldéhydes : POCl_3 s'est trouvé être avant tout un agent d'aldolisation : SOCl_2 et SO_2Cl_2 donnent des résultats plus complexes. En cherchant à caractériser les aldols obtenus par POCl_3 , j'ai été amené à examiner de plus près la constitution de ces corps, et plus spécialement celle de l'aldol de l'éthanal. En restant dans le cadre de la chimie organique classique, le problème s'est montré rapidement insoluble; il a fallu abandonner la rigidité de la systématique organique et considérer la molécule d'aldol du point de vue physique. Une étude spectrochimique m'a permis d'établir les différences physiques existant entre les fonctions de l'aldol et les fonctions aldéhyde et alcool secondaire, telles qu'elles figurent dans le butanal 1 et le butanol 2.

CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR LES CHLORURES D'ACIDES.

Les catalyseurs d'aldolisation utilisés par la plupart des auteurs sont en général des composés basiques : potasse, carbonates, cyanures, etc... Seul Würtz a utilisé ClH pour préparer l'aldol de l'éthanal (3). On sait que les acides résinifient les aldéhydes et il est probable que la première étape de la résinification est une condensation aldolique. Avec les chlorures d'acides que j'ai examinés, la résinification serait totale si le tonr de main de la décomposition par la glace n'arrêtait pas la réaction brutale.

Le mode opératoire est le même pour tous les aldéhydes et consiste essentiellement à trouver le moment où il faut arrêter l'action de POCl_3 . Pour chaque aldéhyde, il existe une température minimum de réactivité. En-dessous de cette température, l'aldolisation ne se fait plus. La limite inférieure de température varie suivant les aldéhydes de -15° à $+10^\circ$. Il faut éviter d'autre part des températures supérieures à $25-30^\circ$, sous peine de voir se déclencher la résinification brutale. Entre ces deux limites, il faut conduire la réaction en tenant compte de deux facteurs : la vitesse de condensation augmente avec la quantité de catalyseur; l'aldol formé se déshydrate et se condense davantage. Comme toutefois la vitesse de formation de produits supérieurs est inférieure à la vitesse d'aldolisation, on peut trouver par tâtonnement une quantité optimum de POCl_3 et une durée optimum de contact. L'emploi d'un solvant est souvent indiqué. Après avoir décomposé le mélange réactionnel par la glace, on épuise par l'éther, on lave la solution à l'eau et on sèche sur SO_4Na_2 anhydre. Les constituants du mélange sont isolés par distillation fractionnée. Les rendements en aldol sont peut élevés, de sorte qu'il faut considérer ces réactions comme des modes de formaton et non comme des méthodes de préparation (20).

1° *Aldols dérivant de deux molécules identiques d'aldéhyde.*

Ethanal. — Quand on met de l'éthanal au contact de POCl_3 , la réaction n'a pas lieu si on reste en-dessous de la température d'ébullition de l'aldéhyde, c'est-à-dire 22° . On a avantage à utiliser le paraldehyde à la place de l'éthanal monomère. En mélangeant 44 g de paraldehyde avec 50 g de POCl_3 , pris tous deux à la température ordinaire, on observe d'abord un abaissement de la température. Puis le mélange s'échauffe lentement et quand la température atteint 30° , il a pris une teinte rouge et il se dégage des vapeurs d'aldéhyde monomère. Après les opérations usuelles, j'ai obtenu par distillation fractionnée :

Aldol de l'éthanal.....	12 g.	Eb (12 mm) : $79-82^\circ$
Azéotrope de l'aldéhyde crotonique.	7 g.	

Le reste est une résine.

Propanal. — L'aldol du propanal se déshydrate avec une facilité extrême en présence de POCl_3 . 48 g de propanal, dissous dans 25 g de benzène anhydre sont refroidis à 0° et traités par 60 g de POCl_3 pris à 0° . L'aldolisation est rapide et il ne faut pas dépasser 5° . La distillation fractionnée fournit :

Aldol du propanal.....	15 g.	Eb (22 mm) : $01-02^\circ$
Aldéhyde non condensé.		

Une expérience portant sur 58 g de propanal et 76 g de POCl_3 , dans 30 g de benzène, a été poussée jusqu'à l'obtention d'une couleur brune. Elle a donné alors :

Aldol du propanal.....	7 g.	
α -méthyl- β -éthylacroléine.....	26 g.	Eb (17 mm) : $40-42^\circ$

Butanal. — Dans ce cas il est impossible d'obtenir l'aldol. Il n'existe qu'intermédiairement et il se déshydrate immédiatement. Entre 0 et 5° l'oxychlorure n'a aucune action sur le butanal. En prenant 37 g de butanal et 39 g de POCl_3 à 20° , la condensation se fait lentement. En décomposant le mélange quand il a pris une teinte brune, j'ai obtenu :

Butanal inaltéré α -éthyl- β -propylacroléine.....	15 g	Eb. (19 mm) $67-68^\circ$
---	------	---------------------------

Isobutanal. — Cet aldéhyde se condense très facilement sur lui-même. L'aldol qui en résulte ne peut plus se déshydrater en donnant une acroléine substituée. Il se forme néanmoins des produits de condensation supérieurs, dûs probablement à des déshydratations entre deux ou plusieurs molécules d'aldol. Pour éviter cela, il faut opérer entre -5° et 0° et verser sur la glace quand le dégagement de vapeurs de ClH s'accroît. Ainsi 51 g d'isobutanal, traités par 54 g de POCl_3 , ont fourni :

Aldol de l'isobutanal.....	26 g.	Eb (3 mm) 102°
Produits supérieurs.....	11 g.	Eb (3 mm) $170-175^\circ$

Si on utilise un solvant tel que le benzène ou tétrachlorure de carbone, on observe en outre la formation de paraisobutanal.

Heptanal. — La réaction avec POCl_3 est encore très vive. 46 g d'heptanal traités à 10° par 31 g de POCl_3 et pendant 1 minute, fournissent l'aldol de l'heptanal : 19 g Eb (7 mm) : $135-137^\circ$. Si le produit de la réaction n'est pas lavé soigneusement avant la distillation, l'aldol se déshydrate au cours de cette opération et on obtient l' α -pentyl- β -hexylacroléine Eb. (7 mm) : 124° .

2° Aldols dérivant de deux molécules différentes d'aldéhyde.

Aldol mixte de l'aldéhyde benzoïque et de l'éthanal. — Il semble que l'aldol formé Intermédiairement résiste à l'action déshydratante de POCl_3 . Mais, au cours de la distillation, il perd une molécule d'eau sous l'action de la chaleur pour donner l'aldéhyde cinnamique. Le meilleur rendement a été obtenu en traitant un mélange de 55 g d'aldéhyde benzoïque et de 90 g de paraldehyde par une solution de 32 g de POCl_3 dans 80 g de benzène. Rendement : 42 0/0 Eb. (9 mm.) : 115° .

Aldéhyde α -amylcinnamique. — 27 g. d'aldéhyde benzoïque, mélangés à 42,7 g d'heptanal, ont été condensés et déshydratés par 12 g de POCl_3 . J'ai obtenu l'aldéhyde cinnamique avec un rendement de 73 0/0 : Eb. (9 mm) : 137° .

3° Action de POCl_3 sur le formol et sur l'aldéhyde benzoïque.

Le formol réagit lentement avec POCl_3 à température ordinaire et rapidement à chaud. Il y a chloruration et condensation à la fois. J'ai obtenu en effet de l'oxyde de méthyle dichloré avec un rendement de 61 0/0 Eb. (760 mm) : 103° .

Dosage de chlore. — Trouvé : Cl 02,4 Calculé pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2$: 61,7 0/0

En faisant bouillir un mélange d'aldéhyde benzoïque et de POCl_3 , on voit l'aldéhyde se résinifier presque complètement. J'ai pu isoler toutefois une petite quantité de chlorure de benzylidène, ce qui montre que POCl_3 intervient comme chlorurant (20).

4° Cétones éthyléniques.

Pour vérifier que POCl_3 se comportait de la même manière vis-à-vis du carbonyle cétonique, j'ai traité 11,6 g d'acétone par 15,3 g de POCl_3 pendant 20 heures à la température ordinaire. Il se forme un mélange d'oxyde de mésityle, de phorone et de résines supérieures.

CONDENSATION DES ALDÉHYDES PAR LE CHLORURE DE THIONYLE.

Le chlorure de thionyle est un catalyseur d'aldolisation plus faible que POCl_3 . Il s'ensuit qu'il faut augmenter la durée de contact entre le catalyseur et l'aldéhyde. Mais, de ce fait, on favorise la déshydratation de l'aldol. De plus le chlorure de thionyle favorise la formation des paraldehydes.

Ethanal. — Comme pour POCl_3 , on peut utiliser le paraldehyde à la place du monomère. En traitant 176 g de paraldehyde par 238 g de SOCl_2 et en maintenant la température entre 30 et 35°, j'ai obtenu l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 61 0/0 et des traces douteuses d'aldol. D'ailleurs, dès le début de la condensation, il y a un fort dégagement de ClH mélangé à SO_2 .

Butanal. — Ici encore la déshydratation est complète au cours de la réaction. Ainsi, 144 g de butanal ont fourni 65 g d' α -éthyl- β -propylacroléine ($E_{b_{20\text{mm}}}$: 71°) et environ 30 g d'aldéhyde inaltéré.

Isobutanal. — Il se forme au moins trois composés définis. L'aldéhyde se trimérise très vite au contact de SOCl_2 et forme du para-isobutanal solide blanc F. 61°, facile à isoler. La cinquième partie seulement de l'aldéhyde mis en œuvre se condense d'une façon différente et conduit à un mélange qui ne se sépare pas par distillation fractionnée. La présence d'aldol est absolument incertaine. La fraction principale contient du chlore.

Heptanal. — En opérant à 0° pendant 14 heures, j'ai obtenu l'aldol de l'heptanal avec un rendement de 46 0/0 et seulement des quantités négligeables de l'acroléine correspondante.

CONDENSATION PAR LE CHLORURE DE SULFURYLE.

Le chlorure de sulfuryle joue un rôle double vis-à-vis des aldéhydes : il condense l'aldéhyde sur lui-même et fixe du chlore sur le produit de condensation ainsi obtenu.

Ethanal. — A température ordinaire, le paraldehyde ne réagit pas. Une élévation de température provoque la résinification complète. L'aldéhyde monomère à 23-25° réagit et donne un mélange de produits chlorés, inséparables par distillation fractionnée.

Isobutanal. — Avec cet aldéhyde, il a été possible d'obtenir un composé défini. 72 g d'isobutanal ont été traités pendant 3 heures par 33 g de SO_2Cl_2 , en maintenant le mélange à 25-30°. La distillation fractionnée du mélange réactionnel fournit un composé ayant les caractéristiques suivantes : E_b (20 mm) : 129-130°; teneur en chlore 21,3 0/0; il n'a aucune action sur le réactif de Schiff. Je n'ai pas poursuivi l'étude de ce corps.

Composition centésimale des aldols obtenus.

Aldol de l'éthanal. — Trouvé	C 54,3	H 9,1	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	C 54,5	H 9,0
Aldol du propanal. — Trouvé	C 62,0	H 10,3	Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	C 62,07	H 10,33
Aldol de l'isobutanal. — Trouvé	C 66,7	H 11,2	Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	C 66,66	H 11,1
Aldol de l'heptanal. — Trouvé	C 73,4	H 12,0	Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	C 73,7	H 12,82

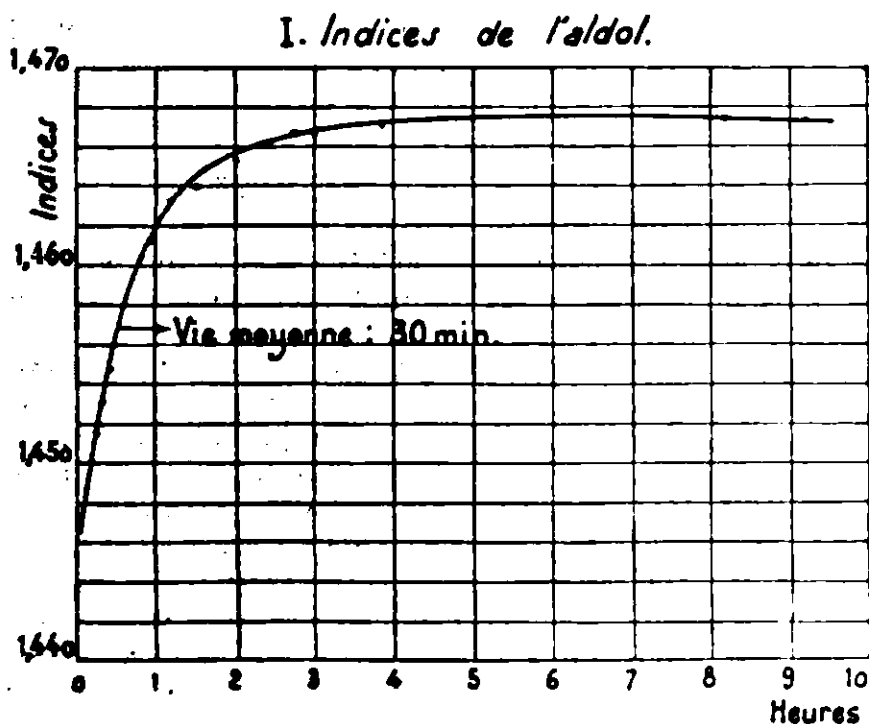
En somme, les trois chlorures que j'ai examinés condensent les aldéhydes sur eux-mêmes. L'oxychlorure de phosphore conduit en une condensation rapide à un aldol accompagné de quantités plus ou moins grandes de l'aldéhyde éthylénique résultant de la déshydratation de l'aldol. Le chlorure de thionyle est un agent d'aldolisation beaucoup moins actif que POCl_3 ; en outre, il provoque la

simple polymérisation en paralaldéhyde et parfois la formation de dérivés chlorés. Avec le chlorure de sulfuryle, il y a encore condensation rapide de l'aldéhyde sur lui-même, mais en même temps il y a chloration de la molécule résultante.

POLYMÉRISATION DE L'ALDOL.

C'est un fait bien connu que tous les aldols se dimérisent plus ou moins rapidement après leur distillation. Würtz a observé le premier cette polymérisation (4). Elle diffère dans une large mesure de la polymérisation des aldéhydes : elle a lieu en absence de tout catalyseur et le produit de la réaction n'est ni un trimère (Paralaldéhyde), ni un tétramère (Métalaldéhyde), mais un dimère. Les auteurs sont d'accord pour dire que les propriétés chimiques du dimère sont celles du monomère (14). Cela n'est vrai qu'en première approximation, comme je pourrai le montrer lors de l'étude des dérivés caractéristiques. Monomère et dimère sont deux espèces chimiques différentes. Pour pouvoir affirmer en toute conscience qu'une réaction avec l'aldol a lieu ou n'a pas lieu, il faut s'assurer de la nature du produit mis en œuvre. Puisque la transformation de l'aldol est spontanée, il faut connaître la durée de l'existence de l'aldol monomère depuis la distillation jusqu'à la fin de la dimérisation.

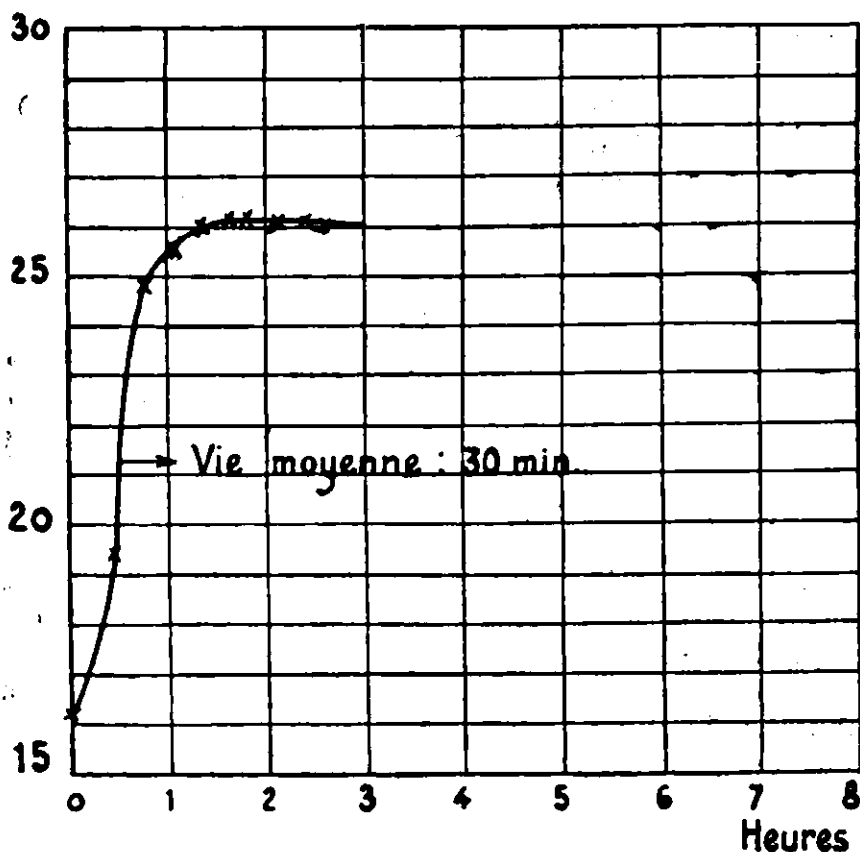
Il n'y avait qu'à suivre la variation de l'indice de réfraction en fonction du temps. Les mesures sont figurées sur la courbe (1), où l'on voit que la transformation est pratiquement complète 2 heures après la distillation. Ce résultat a été confirmé par la mesure de la chaleur de dimérisation (V. courbe II) le dégagement de la chaleur est pratiquement fini après 1 heure 30 minutes. En



Courbe 1

toute rigueur, pour qu'une réaction soit caractéristique de l'aldol $\text{CH}_3\text{-CH-CH-CH=O}$ elle devrait s'effectuer sur de l'aldol immédiatement après sa distillation.

II. Chaleur de dimérisation.



Courbe 2

I. — Influence des solvants.

L'état moléculaire de l'aldol est variable avec la nature du solvant. Pour le benzène, il semble même qu'il varie avec la concentration de l'aldol.

Solution dans l'eau. — L'aldol mis en solution dans l'eau immédiatement après la distillation est monomère et reste monomère. Par extrapolation de la courbe cryoscopique pour la concentration nulle, j'ai observé le poids moléculaire 87,5. Calculé pour $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: 88. D'autre part, j'ai suivi pendant 5 jours la dépression cryoscopique provoquée par 3,15 0/0 d'aldol ; cette dépression reste constante. L'aldol ne se dimérise pas en solution aqueuse.

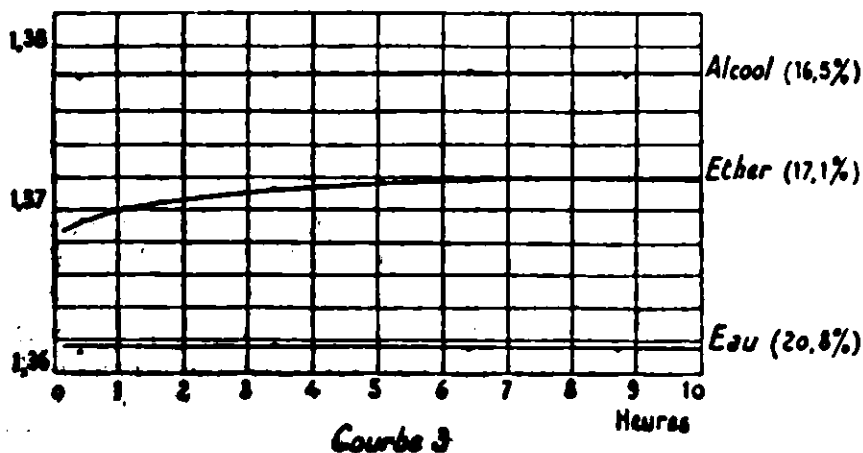
Il en est de même des solutions plus concentrées. En suivant l'indice de réfraction d'une solution à 20,8 0/0, j'ai constaté que l'indice ne varie que faiblement et irrégulièrement. En considérant que ces variations sont des erreurs de mesure, nous pouvons

admettre qu'en général la solution aqueuse contient de l'aidol monomère.

Solution dans l'alcool. — La méthode cryoscopique serait difficile à réaliser avec l'alcool. L'indice de réfraction d'une solution à 16,50/0 varie dans les mêmes limites que celui de la solution aqueuse. On peut admettre que l'alcool se comporte comme l'eau et que l'aidol s'y trouve à l'état monomère.

Solution dans l'éther. — Ici l'indice de réfraction augmente nettement pendant les 4 heures qui suivent la distillation. Pour une solution à 17,10/0, l'indice passe de 1,3693 à 1,3721. D'ailleurs, en évaporant l'éther dans le vide, après une semaine, j'ai obtenu du dimère pur et cristallisé. La même opération effectuée sur la solution aqueuse et sur la solution alcoolique n'a fourni que de l'aidol visqueux, en voie de démérisation.

III. Indices des solutions d'aidol.



Courbe 3

Solution dans le benzène. — L'allure des courbes cryoscopiques montre que le benzène provoque une forte association des molécules d'aidol. J'ai dressé ces courbes en mettant en solution de l'aidol de plus en plus âgé. Les poids moléculaires obtenus par extrapolation pour la concentration zéro ne diffèrent pas beaucoup de celui de l'aidol monomère :

Age de l'aidol	Poids moléculaire
0 h 40 m	90
7 h	98
26 h	88
32 h	100
56 h	86
75 h	103

Ceci tendrait à prouver que l'aidol est à l'état monomère. En réalité, il semble exister un équilibre entre les deux formes. La proportion de monomère augmente avec les dilutions croissantes, de sorte que, pour la concentration nulle, nous avons approximativement le poids moléculaire 88. La cryoscopie permet de suivre l'établissement de l'équilibre. Il se trouve, en effet, que le dimère s'associe très peu dans le benzène, tandis que c'est le contraire pour le monomère. Dès lors, le poids moléculaire apparent pour

une concentration donnée doit diminuer au fur et à mesure que l'aldol se dimérise, et se stabiliser quand l'équilibre est atteint. C'est ce que j'ai vérifié pour une solution à 1 0/0 d'aldol.

Age de la solution (en heures)	P. M. apparent
2	251
23	248
41	190
65	183
90	176
116	176
138	176

L'équilibre est donc atteint entre les deux formes après environ 90 heures.

Autres solvants usuels. — Nowak (21) a établi les courbes tonométriques pour plusieurs autres solvants, sans spécifier l'âge de l'aldol employé. Par extrapolation, on obtient les poids moléculaires suivants :

	Solvant	P. M.
Cryoscopie	Acide acétique.....	140
	Phénol.....	123
Ebullioscopie	Ether.....	145
	Acétone.....	92

Action de CCl_4 , CS_2 et de la pyridine. — Dès qu'on essaie de mélanger l'aldol monomère à du tétrachlorure de carbone, on observe un échauffement brutal de la solution. Il y a effectivement une réaction chimique. En traitant 14 g d'aldol par 35 g de CCl_4 , j'ai obtenu de l'eau et des polymères supérieurs. Parmi ces polymères figure surtout le tétraldane, isolé et décrit par Würtz (8); P. F. : 112-113°. Donc il s'agit d'une véritable condensation de l'aldol sur lui-même.

Le phénomène est moins brutal dans le sulfure de carbone. 5 g d'aldol monomère, mélangés à 20 g de CS_2 , ont fourni 4,1 g de tétraldane.

Dans la pyridine, la transformation est longue et incomplète. Une solution à 50 0/0, conservée pendant 15 jours, contient encore la moitié environ de l'aldol initial. Le reste a été condensé et déshydraté pour former du tétraldane.

En résumé, on peut admettre qu'il existe dans tous les solvants un équilibre entre le monomère et le dimère. Dans l'eau, l'alcool et l'acétone, on a pratiquement du monomère. Il est remarquable que l'état monomère existe précisément dans les solvants qui renferment l'un ou l'autre des deux groupements fonctionnels de l'aldol. Dans les autres solvants (phénol, acide acétique, éther, benzène), c'est le dimère qui prédomine. Il existe enfin des solvants qui, sans réagir eux-mêmes avec l'aldol, provoquent sa condensation en tétraldane.

II. — *Etat moléculaire de la vapeur d'aldol.*

Cette question a été résolue par un travail de L. Kohn (22). Cet auteur a mesuré la densité de la vapeur d'aldol sous pression

réduite et des températures voisines du point d'ébullition. Il résulte de ces travaux que la vapeur est dimoléculaire au point d'ébullition. Mais il suffit d'augmenter légèrement la température pour voir la vapeur se dépolymériser. La température de dépolymérisation est très voisine de la température d'ébullition dans un bon vide.

Logiquement, l'étude sur l'état moléculaire aurait dû précéder celle des dérivés caractéristiques. C'est l'inverse qui s'est produit au cours de ce travail : les résultats incohérents obtenus dans la préparation des dérivés caractéristiques m'ont conduit à examiner l'état moléculaire. Aussi reste-t-il plusieurs points obscurs, qui gagneraient à être repris sur de l'aldol indubitablement monomère.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chlm.* (2), 1872, 17, 436.
- (2) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1872, 74, 1361.
- (3) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1878, 76, 1165.
- (4) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1876, 83, 255.
- (5) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1878, 87, 45.
- (6) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1525.
- (7) WÜRTZ A., *C. R., Ac. Sc.*, 1881, 92, 1438.
- (8) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chlm.* (2), 1877, 28, 169.
- (9) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1879, 88, 1154.
- (10) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1880, 91, 1030.
- (11) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chlm.* (2), 1879, 31, 433.
- (12) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1371.
- (13) WÜRTZ A., *C. R. Ac. Sc.*, 1883, 97, 1169.
- (14) LIEBEN A., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 289 (mémoire collectif).
- (15) GRIGNARD V., REIF J., *Bull. Soc. Chlm.*, 1907, p. 114.
- (16) GRIGNARD V., AEBELMANN, *Bull. Soc. Chlm.* (4), 1910, 7, 638.
- (17) GRIGNARD V., DUBIEN, *Annales de Chimie*, 1924, 2, 282.
- (18) GRIGNARD V., VESTERMANN, *Bull. Soc. Chlm.*, 1925, p. 425.
- (19) GRIGNARD V., ILIESCO, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, 190, 556.
- (20) BACKÈS M., *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 196, 277 et 1674.
- (21) NOWAK A., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 1140.
- (22) KOHN L., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, p. 83.

Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de Perfectionnement.

N° 2. — Recherches sur les aldols : II. Les réactions caractéristiques des aldols ; par Michel BACKÈS.

(19.6.1941.)

L'ensemble des résultats sur les dérivés du carbonyle conduit aux conclusions suivantes :

1° L'aldol monomère se condense effectivement avec les réactifs du carbonyle ; on ne peut remplacer le monomère par l'aldol dimère.

2° Les dérivés caractéristiques obtenus sont peu stables : ils se déshydratent spontanément ; si la déshydratation ne peut se faire, la molécule d'aldol se scinde en deux molécules d'aldéhyde initial, et celles-ci entrent en réaction.

La question des réactifs de l'oxhydrile plus complexe :

1° Si le réactif ne peut réagir qu'avec l'oxhydrile, il déshydrate l'aldol en aldéhyde crotonique;

2° Si le réactif peut réagir aussi avec le carbonyle, on obtient des dérivés sur l'OH, assez résistants pour qu'on puisse les isoler.

Finalement, les propriétés chimiques prédominantes des aldols sont : la déshydratation, la scission thermique, et la condensation sur eux-mêmes. Ces propriétés les différencient à la fois des aldéhydes et des alcools secondaires.

I. — RÉACTIONS GÉNÉRALES.

L'aldol a été classé dans la systématique organique sous la rubrique des aldéhydes-alcools- β , à cause des propriétés générales suivantes :

a) *Oxydation* : Par Ag_2O humide, elle conduit à l'acide oxy-3-butyrique (1).

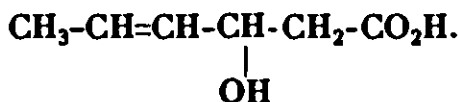
b) *Rédaction* : Soit par l'amalgame de Na (1), soit par voie électrolytique (2), elle conduit au butanediol-1.2.

c) *Action de l'ammoniac* : NH_3 se fixe sur le carbonyle par simple addition pour donner l'aldol-ammoniac (1).

d) *Action de l'acide cyanhydrique* : En opérant avec CNH naissant ($\text{KCN} + \text{HCl}$) entre -5° et 0° , on obtient le nitrile α - γ -dioxyvalérique, à côté d'isoldialdane (3). Ce résultat est en désaccord avec les observations de Lobry de Bruyn (4), qui obtient dans ces conditions un composé d'addition renfermant 2 molécules d'aldol : $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2), 1 \text{ CNH}$.

e) *Action des organomagnésiens* : On obtient normalement les diols prévus (5, 6, 7).

f) *Condensation malonique* : Riedel (8) a obtenu, en opérant en solution pyridique, l'acide β -oxydihydrosorbiuïque :



II. — LES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES.

L'aldol est un butanol-3-al-1. Si les deux fonctions sont complètement indépendantes l'une de l'autre, on doit obtenir deux séries de dérivés caractéristiques : une série correspondant à l'hydroxyle et analogue aux dérivés du butanol-3; une autre correspondant au carbonyle et analogue aux dérivés du butanal-1.

Réactions de la fonction carbonyle.

a) *Réactif de Schiff*. — La recoloration du réactif par l'aldol est immédiate; mais ce réactif est trop sensible aux traces d'aldéhyde pour qu'on puisse attribuer une valeur à cette réaction. Même l'aldol très pur renferme nécessairement des traces d'éthanal et d'aldéhyde crotonique, puisque les deux se forment au cours de la distillation.

b) *Dérivé bisulfite*. — En essayant d'obtenir le dérivé bisulfite, Würtz a observé qu'en mélangeant l'aldol à la solution de bisulfite, il y avait un dégagement de chaleur. Mais aucune substance cristallisée ne se forme. J'ai essayé de précipiter le bisulfite par l'alcool ou de le faire cristalliser par évaporation de l'eau dans le vide. Dans les deux cas, je n'ai pu isoler que du bisulfite et des substances organiques fortement polymérisées.

Si on chauffe le mélange aldol-bisulfite au bain-marie, on peut extraire par l'éther de l'aldéhyde crotonique. Il semble que le dérivé bisulfite existe intermédiairement. La moindre élévation de température suffit pour le déshydrater.

c) *L'oxime*. — Halpern (9) avait essayé de la préparer, mais sans succès. Dans un mémoire sur plusieurs dérivés de l'aldol, Wegschneider (10) décrit un mode opératoire qui conduit au résultat, à condition de mettre en œuvre de l'aldol fraîchement distillé. Avec de l'aldol dimérisé, je n'ai obtenu que des sirops intraitables.

Oxime de l'aldol : Eb (37 mm) 103-104° ; Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau : 103 ; Calculé pour $C_6H_8O_3N$: 103.

L'oxime est peu stable. Il suffit d'une trace de ClH pour qu'elle se déshydrate au cours de la distillation. La déshydratation a lieu aussi quand on la conserve en solution dans l'alcool méthylique et à température ordinaire.

En ce qui concerne les homologues de l'aldol, ils ont été caractérisés uniquement par les oximes. De l'ensemble des données bibliographiques se dégagent les règles suivantes : les aldols complètement substitués en α fournissent des oximes stables au cours de la distillation (11, 12, 13, 14, 15, 16, 17). Mais il existe un cas exceptionnel : l'aldol mixte furfurol-isobutanal se décompose en ses deux aldéhydes initiaux qui réagissent alors normalement avec l'hydroxylamine (18).

d) *Semi-carbazones*. — L'existence de ces dérivés reste à démontrer. J'ai essayé de préparer les semi-carbazones des aldols suivants : éthanaldol, propanaldol, isobutanaldol et heptanaldol. En opérant au sein d'une solution à 40 0/0 d'acide acétique, j'ai obtenu dans tous les cas des masses gommeuses. Par traitement à l'alcool, elles laissaient déposer de l'hydrazodicarbonamide. Il est vrai qu'aucun de ces aldols n'a été pris à l'état monomère.

Iliesco (13) a montré que, même dans le cas de l'isobutanaldol, on n'obtient pas de semi-carbazone.

e) *Azines*. — Parmi tous les aldols connus, seul l'aldol mixte isobutanal-méthanal $(CH_3)_2 = C-CHO$ a donné une azine (19).



f) *Phénylhydrazone*. — Trener (20) avait déjà essayé de l'obtenir, mais sans succès. Il se forme de la méthyl-phénylpyrazoline. En opérant à température ordinaire, Wegschneider a pu préparer un mélange de 60 0/0 environ de phénylhydrazone de l'aldol et de 40 0/0 de phénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique. La décomposition a lieu pendant la distillation (10).

g) *p-Nitrophénylhydrazone*. — Le même auteur élabore un mode

de préparation de la *p*-nitrophénylhydrazone. Il opère en solution dans l'alcool avec de la *p*-nitrophénylhydrazine et en ne dépassant pas 50°. Le dérivé cristallise lentement par dilution avec de l'eau chaude (10). En suivant exactement le mode opératoire de Wegschneider, j'ai obtenu la *p*-nitrophénylhydrazone avec un rendement de 77 0/0. P. F. 112-113°.

Dosage d'azote. — N 18,76 Calculé pour $C_{10}H_{13}O_2N_2$ 18,83

Quoique l'aldol initial fût monomère et pratiquement exempt d'aldéhyde crotonique, la même préparation a fourni de la *p*-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 12 0/0. On retrouve la même sensibilité à la déshydratation.

Si on remplace l'aldol monomère par du dimère cristallisé, on n'obtient que des huiles brunes indistillables et incristallisables.

b) *Dinitro-2.4-phénylhydrazones*. — La dinitrophénylhydrazine donne des dérivés très bien cristallisés. Elle n'est que peu soluble dans les solvants ordinaires. J'ai préféré l'emploi d'une solution de chlorhydrate dans l'eau. Le chlorhydrate se condense avec les aldols immédiatement à température ordinaire. Les précipités amorphes ont été recristallisés dans l'alcool à l'ébullition. Aucun des dérivés obtenus ne correspond aux aldols.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l'aldéhyde crotonique : Elle a été obtenue à partir de l'aldol de l'éthanal. Cristaux rouge-violet. P. F. 195° :

Dosage d'azote. — Trouvé 22,37 Calculé pour $C_{10}H_{10}O_2N_4$ 22,4

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' α -méthyl- β -éthylacroléine :

Elle se forme avec l'aldol du propanal. Cristaux rouge-carmin. P. F. 161° :

Dosage d'azote. — Trouvé 19,96 Calculé pour $C_{13}H_{18}O_2N_4$ 20,1

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' α -éthyl- β -propylacroléine.

Elle est déjà connue, et il suffisait de l'identifier par son P. F. 122°.

Dinitro-2.4-phénylhydrazone de l' α -pentyl- β -hexylacroléine :

Elle dérive de l'aldol de l'heptanal. Cristaux rouge-ocre. P. F. 106°.

Dosage d'azote. — Trouvé 14,27 Calculé pour $C_{20}H_{26}O_2N_4$ 14,36

En somme, dans ces dérivés la molécule initiale d'aldol se déshydrate. Il reste à savoir si cette déshydratation accompagne la condensation, ou si elle est due simplement au chauffage à la température d'ébullition de l'alcool.

Les dinitrophénylhydrazones des acroléines fixent le brome à froid dans les proportions prévues par une double liaison.

Action sur l'aldol de l'isobutanal. — Ce cas demande à être traité à part. On n'obtient pas la dinitrophénylhydrazone de l'aldol, quoique cela dût avoir lieu pour un aldol complètement substitué en α . La molécule d'aldol se dédouble en deux molécules d'isobu-

tanal et le produit final est la dinitro-2.4-phénylhydrazone de l'isobutanal : P. F. 180°.

Dosage d'azote. — Trouvé N 22,14 Calculé pour $C_{10}H_{12}O_2N_2$ 22,22

i) *Dérivés avec le dimédon* — En condensant le diméthyl-5-5-dihydro-4-résorcinol-18 avec l'aldol, Fricke (21) a obtenu un dérivé de l'aldéhyde crotonique. Récemment Kasuya a pu préparer un produit, non déshydraté, dérivé caractéristique de l'aldol (22).

Résumé. — L'ensemble des résultats sur les dérivés du carbonyle conduit aux conclusions suivantes :

1° L'aldol monomère se condense effectivement avec les réactifs du carbonyle. Les réactions ont lieu à température ordinaire. On ne peut remplacer le monomère par l'aldol dimère, sous peine d'obtenir des mélanges inextricables.

2° Les dérivés caractéristiques obtenus sont peu stables. Ils se déshydratent spontanément à température ordinaire, ou sous l'influence d'une légère élévation de température.

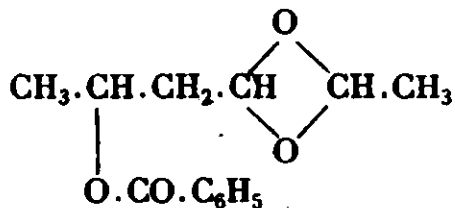
3° Si la déshydratation ne peut se faire (cas de l'aldol de l'isobutanal), la molécule d'aldol se scinde en deux molécules d'aldéhyde initial, et celles-ci entrent en réaction.

Réactions de l'hydroxyle.

L'existence de dérivés de l'hydroxyle seul est douteuse.

a) *Chloruration.* — Würtz a obtenu par action de PCl_3 (23) un composé instable, qu'il considère comme étant le trichloro-i-1-3-butane. L'acide chlorhydrique donnerait à -10° le chloro-3-butanal; mais ce corps n'a pas été isolé (1).

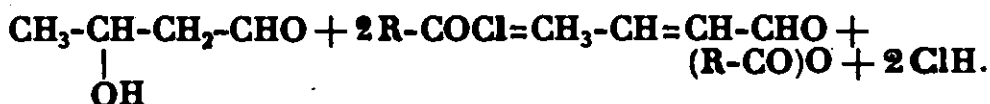
b) *Benzoylation.* — Freer (24) a essayé de préparer le benzoate d'aldol par une voie détournée. En faisant agir le sodium sur un mélange équimoléculaire d'éthanal et de C_6H_5COCl , cet auteur a obtenu un composé solide (P. F. 86-87°), auquel il attribue la constitution :



Le benzoate sans molécule d'aldéhyde a été préparé par action de C_6H_5COCl sur le dérivé sodé de l'aldol. Il se décompose par chauffage et on ne peut pas l'isoler. J'ai essayé d'obtenir le benzoate d'aldol par action directe de C_6H_5COCl sur l'aldol monomère. Ce mélange a été conservé pendant 12 h à température ordinaire, repris dans de l'éther, puis lavé avec une solution à 5 0/0 de CO_3Na_2 jusqu'à élimination de l'acide benzoïque. Par distillation dans le vide, j'ai obtenu alors de l'aldéhyde crotonique et un peu d'acide benzoïque. Ces composés pourraient provenir de la décomposition thermique du benzoate d'aldol. Mais le rendement est si petit qu'il faut éviter de conclure.

J'ai essayé ensuite d'opérer en présence de pyridine. Quel que soit alors le chlorure d'acide qu'on fasse réagir, il y a toujours déshydratation de l'aldol en aldéhyde crotonique, accompagnée d'une condensation en produits supérieurs. On retrouve le chlorure d'acide à l'état d'anhydride d'acide. J'ai examiné les chlorures suivants :

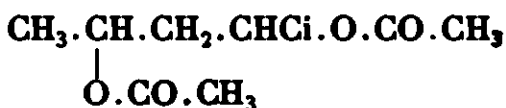
**Chlorure de *p*-nitrobenzoyle ;
Chlorure d'éthoxalyle ;
Chlorure de succinyle ;
Chlorure de benzoyle.**
On peut donc écrire en général :



c) *Acétylation.* — D'après Wegschneider, le chlorure d'acétyle s'attaque à l'oxyhydre et au carbonyle à la fois. Il se forme l'acétate d' α -chlorocotyle.



Tel est effectivement le cas quand on essaie de distiller les produits de la réaction. J'ai fait agir le chlorure en présence de pyridine et en refroidissant soigneusement par la glace. Le produit de la réaction est insoluble dans l'eau, ce qui permet de le laver sans le reprendre par un solvant et sans être obligé de distiller ce solvant. Si ce produit renfermait déjà une double liaison, il devrait se laisser hydrogéner. La réduction par le Pt catalytique n'a pas lieu. La réduction par l'amalgame d'aluminium conduit à un mélange qui, par distillation fractionnée, fournit de l'acétate d' α -chlorocrotyle, de l'aldéhyde crotonique et des résines. Ces expériences montrent que le composé initial n'est pas éthylénique. On peut admettre qu'il s'agit du diacétate :



qui perd une molécule d'acide acétique sous l'influence de la moindre élévation de température.

Wurtz a essayé de caractériser l'oxhydrile de l'aldol en l'estérifiant par l'acide acétique. Il a chauffé l'aldol pendant plusieurs jours avec de l'acide acétique au bain-marie, ce qui lui a donné deux acétates, dont l'acétate $C_6H_7O(C_2H_3O_2)$: Eb (20 mm) 100-110°.

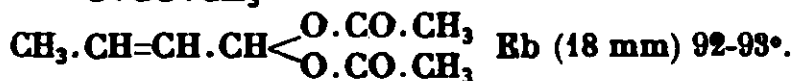
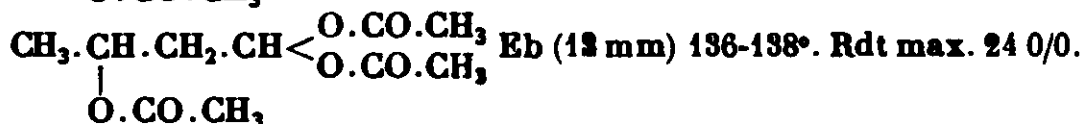
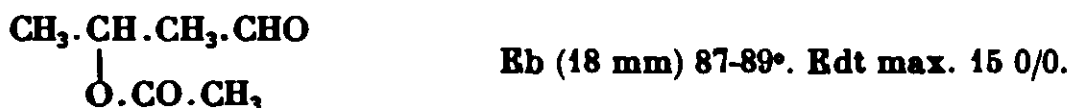
Ce résultat a été mis en doute par Wegschneider. D'après le mode d'obtention et d'après les propriétés indiquées, Würtz a dû obtenir le diacétate de l'aldéhyde crotonique $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$. Wegschneider a fait une étude très complète des acétates dérivant de l'aldol (10). En voici un résumé :

Action de l'acide acétique. — L'auteur opère en présence d'une trace de SO_2H_2 . Dans ces conditions il a obtenu : monoacétate

d'aldol, Rdt 80/0; diacétate de dialdane, Rdt 70/0; produits de condensation, Rdt 20-30 0/0.

Action de l'anhydride acétique. — En chauffant l'aldol à l'ébullition avec un excès d'anhydride, on obtient le diacétate de l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 36 0/0, puis de petites quantités de diacétate de dialdane et de triacétate d'aldol.

Si on opère en présence de 2 gouttes d'acide sulfurique, les résultats changent. A l'ébullition, il se forme du triacétate d'aldol et de l'acétate d'éthylidène. Pour obtenir le monoacétate, il faudrait opérer à froid et au sein d'un solvant tel que le chloroforme. Mais il se forme surtout du diacétate de dialdane. Enfin, aux températures moyennes et sans solvant, on observe la formation simultanée de diacétate d'éthylidène, de diacétate de dialdane et de triacétate d'aldol. Donc suivant les conditions, on obtient deux ou trois des corps suivants :

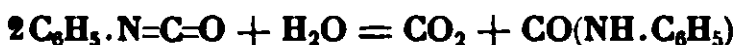


Bergmann a essayé plus tard de préparer le monoacétate d'aldol d'après les indications de Wegschneider, mais sans succès (25). Bergmann l'a isolé par une voie détournée, dont les principales étapes étaient : blocage du carbonyle à l'état de diméthylacétal; acétylation par l'anhydride acétique; retour au carbonyle par hydrolyse dans l'eau légèrement acide et à froid. Le produit ainsi obtenu distille à 72-76°, sous 16 mm, en se décomposant légèrement.

Le monoacétate d'aldol existe donc, mais il est très peu stable.

d) *Essai de préparation d'une phényluréthane.* — Les transformations étaient faciles à suivre, grâce au dégagement de CO₂ qui accompagne la décomposition de l'isocyanate de phényle par l'eau. Dès qu'on mélange l'aldol fraîchement distillé avec l'isocyanate, on observe la formation de CO₂. Ce dégagement s'arrête au bout de 3 h environ.

D'après la quantité de CO₂ dégagé, 17 0/0 environ de l'aldol s'est déshydraté. Le reste n'a pas réagi et a été récupéré par distillation. En somme, tant qu'il y a de l'aldol monomère, l'isocyanate de phényle le déshydrate et se décompose lui-même d'après la réaction :



Seal dans le cas de l'aldol de l'isobutanal, complètement substitué en α, Iliesco a pu obtenir une phénylurétane (18).

* *Résumé.* — De cet ensemble de données expérimentales, il faut dégager les idées suivantes :

1° Si le réactif ne peut réagir qu'avec l'oxhydrile (isocyanate de phényle, p. ex.), il déshydrate l'aldol en aldéhyde crotonique.

2° Si le réactif est capable de réagir aussi avec le carbonyle, on obtient des dérivés sur l'hydroxyle assez résistants pour qu'on puisse les isoler. Néanmoins, l'ester formé perd encore facilement une molécule d'acide pour donner un dérivé de l'aldéhyde crotonique.

3° Enfin l'étude approfondie de l'action de l'anhydride acétique nous montre encore un exemple de scission de la molécule d'aldol : la formation du diacétate d'éthylidène.

Caractère général de la déshydratation.

Comme ses dérivés caractéristiques, l'aldol lui-même perd facilement une molécule d'eau par action de la chaleur. D'après les indications des premiers auteurs, tel ne semblait pas être le cas. Würtz a étudié assez longuement l'effet du chauffage à des températures différentes. Ses résultats peuvent se résumer dans le tableau suivant (26, 27, 28) :

60° Epaissement de l'aldol avec formation de produits insolubles dans l'eau.

140° (pendant plusieurs heures).

Déshydratation totale. La quantité d'eau obtenue correspond à celle qu'on calcule pour une transformation intégrale en aldéhyde crotonique. Néanmoins, le rendement en aldéhyde crotonique n'est que de 45 0/0. Les produits supérieurs de condensation figurent pour 21 0/0.

160° (pendant 6 heures).

Rendement en aldéhyde crotonique : 30 0/0. Rendement en produits supérieurs : 28 0/0.

170° Si l'aldol est impur, on obtient surtout de l'aldéhyde crotonique. L'aldol pur fournit dans les mêmes conditions peu de crotonique, mais surtout des produits supérieurs. Parmi ceux-ci, Würtz a isolé l'oxybutyrate d'oxybutyle.

Me. Leod (29) a obtenu le même rendement médiocre de 37,5 0/0 en aldéhyde crotonique en opérant par simple chauffage. Charon (30) indique qu'en chauffant l'aldol à 104-105°, il obtient l'aldéhyde crotonique avec un rendement de 35 0/0. Les résultats obtenus par Grignard et Reif (31) sont un peu meilleurs : en chauffant longuement l'aldol à 84-85°, ils arrivent à 50 0/0.

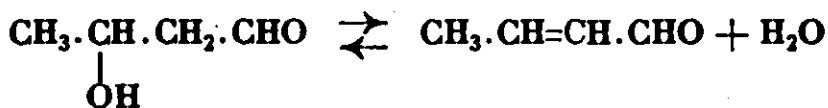
Les mauvais rendements sont dus à la formation de produits de condensation supérieurs. Ces produits se forment à partir de l'aldol uniquement et non à partir de l'aldéhyde crotonique.

J'ai chauffé 44 g d'aldol pur pendant 23 heures à 120-130° dans un appareil maintenu sous un vide de 220-240 mm. Dans ces conditions, l'aldéhyde crotonique a été éliminé au fur et à mesure qu'il se formait. Le résidu de l'opération a été repris par l'alcool et passé plusieurs fois au noir animal. Ainsi j'ai pu isoler 14 g de tétraldane presque pur. Le tétraldane prend naissance uniquement à partir de l'aldol.

L'état moléculaire initial de l'aldol semble encore intervenir dans le phénomène de déshydratation. On peut supposer que le dialdane et le tétraldane se forment à partir du dimère de l'aldol, et que

l'aldol monomère fournit uniquement de l'aldéhyde crotonique. Nous savons d'autre part que la solution aqueuse contient presque uniquement de l'aldol monomère; il doit suffire de chauffer la solution aqueuse à une température convenable pour obtenir l'aldéhyde crotonique avec un bon rendement. C'est ce que l'expérience a vérifié. Me Leod a obtenu un rendement de 73 0/0 en chauffant l'aldol avec 12 fois son poids d'eau en tube scellé à 100° pendant 14 heures. J'ai pu pousser ce rendement jusqu'à 92 0/0, en opérant sous pression ordinaire. On dissout l'aldol dans 5 fois son poids d'eau et on distille jusqu'à ce que le thermomètre marque 100°. Le distillat est extrait à l'éther et remis dans le ballon avec la partie n'ayant pas encore distillé. Après 5 tours de distillation, il ne passe plus d'aldéhyde crotonique.

Les travaux récents de Winstein et Lucas (32) d'une part, ceux de Langenbeck et Sauerbier (33) d'autre part, apportent un élément nouveau sur le mécanisme de déshydratation. Ils montrent que, dans les solutions aqueuses diluées, la réaction de déshydratation est réversible :



Si la température s'élève, l'équilibre se déplace vers la formation de l'aldéhyde crotonique. Würtz a montré qu'en présence de ClH aussi la réaction était réversible (34).

L'état moléculaire intervient encore dans les procédés industriels de déshydratation de l'aldol : on fait passer de la vapeur d'aldol, donc de l'aldol monomère sur un catalyseur approprié.

En ce qui concerne les homologues supérieurs de l'aldol, nous pouvons classer les données de la littérature en deux groupes : les aldols de la série grasse se comportent sensiblement comme l'aldol de l'éthanal. Par simple action de la chaleur, on obtient les acroléines correspondantes avec des rendements mauvais. Il se forme surtout des produits de condensation supérieurs et des produits de scission thermique. Les aldols de la série aromatique (aldols mixtes à noyau benzénique) ne se déshydratent plus par simple chauffage; il y a dissociation thermique en deux molécules d'aldéhydes initiaux. Les aldols mixtes à noyau furanique se comportent de même. Pour obtenir la déshydratation de ces aldols, il faut opérer en présence d'un déshydratant approprié. Souvent l'emploi d'un catalyseur a donné de bons résultats, tant en série grasse qu'en série cyclique : trace d'iode; bisulfate de K; KOH en solution aqueuse.

En résumé : sous l'action de la chaleur, l'aldol perd facilement une molécule d'eau. Si l'aldol est pris sous forme monomère, il en résulte de l'aldéhyde crotonique. S'il est pris sous forme dimère, on obtient des produits de condensation supérieurs.

Caractère général de la scission thermique des aldols.

Tous les aldols se dissocient au cours de la distillation dans le vide en deux molécules d'aldéhyde initial :



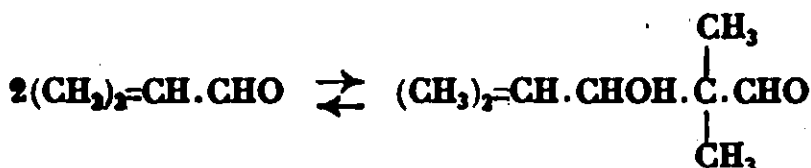
Les traités didactiques de chimie organique passent cette réaction sous silence. Holleman (35) écrit même qu'à partir de l'aldol on ne peut pas régénérer l'aldéhyde. Il paraît utile de rassembler les observations des différents auteurs et de dégager le caractère général de la scission thermique des aldols.

Aldol de l'éthanal. — En chauffant l'aldol en tube scellé à 140°, Würtz (26) a observé la formation de petites quantités d'aldéhyde. Franke a considéré la scission comme une véritable dépolymérisation (36). Il l'a observée sur les aldols dérivant des aldéhydes éthylique, propionique, isovalérique, isobutyrique, en les soumettant à la distillation dans le vide. Sous pression ordinaire, le chauffage de l'aldol de l'éthanal ne fournit pas des quantités notables d'aldéhyde. La scission n'est importante que quand on opère sur la vapeur d'aldol, c'est-à-dire sur de l'aldol monomère. Pour établir l'ordre de grandeur de la quantité d'aldol dissocié, j'ai condensé les vapeurs dégagées pendant la distillation sous vide dans un serpentín refroidi par le mélange acétone-neige carbonique. Le condensat contenait de l'eau, de l'aldéhyde crotonique et de l'éthanal. Par fractionnement à pression ordinaire, l'éthanal a été isolé, puis pesé.

Aldol pur mis en œuvre	Aldéhyde recueilli	O/0 d'aldol scindé
1 ^{re} distillation.. 448 g	36 g	8,1
2 ^e — .. 218 g	15,9 g	7,3
3 ^e — .. 145 g	9,5 g	6,5
4 ^e — .. 70 g	4,8 g	6,8

Si le chauffage répété de l'aldol ne provoquait pas en même temps la polymérisation partielle et la déshydratation partielle, le procédé des distillations répétées permettrait de transformer l'aldol intégralement en aldéhyde initial. La scission a lieu, d'autre part, au cours de plusieurs réactions chimiques. Wegschneider a obtenu l'acétate d'éthylidène par action de l'anhydride acétique (10). En faisant agir l'amalgame de Mg sur l'aldol, Ostromysslenski (2) a observé la formation d'acétate de méthylallyle : la molécule d'acide acétique ne peut provenir que de l'éthanal formé par scission thermique de l'aldol.

La scission thermique est une propriété générale des aldols. Elle a lieu à l'ébullition dans le vide et, dans quelques cas, par chauffage à pression ordinaire. L'introduction d'un noyau benzénique ou furanique dans la molécule facilite la scission. Plusieurs réactions chimiques fournissent des composés provenant de la scission des aldols. Sous l'action de CO_2K_2 , le citral s'hydrate, puis se scinde en méthylhepténone et éthanal (39). Le triacétate de l'aldol mixte isobutanal-méthanal, sous l'action de SO_4H_2 dilué, donne de l'isobutanal et du formol (19). Sous l'influence de KOH alcoolique, l'aldol de l'isobutanal se dédouble partiellement en isobutanal (40). Il en est de même pour l'aldol mixte méthyl-2-butanal-méthanal (41). La dynamique de la scission a été étudiée par Usherwood (42) sur l'aldol de l'isobutanal. La réaction :



est réversible en présence de CO_3K_2 . A 60° , l'équilibre est atteint pour 33,2 0/0 d'isobutanal et 66,8 0/0 d'isobutanaldol. On déplace l'équilibre vers la formation d'aldéhyde en diminuant la concentration de l'aldol, ou en élevant la température. A 140° , la scission est complète. Koelichen a obtenu les mêmes règles générales pour l'équilibre alcool diacétonique $\rightleftharpoons$ acétone (43).

Homologues de l'aldol.

TABLEAU I.

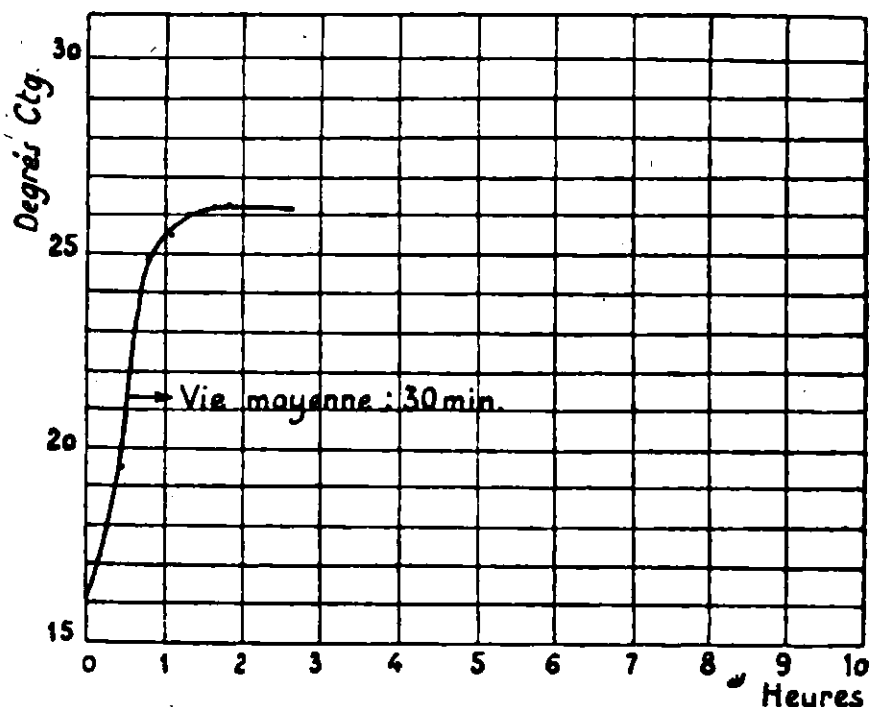
Formule de l'aldol	Conditions de scission	Références
$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CHO}$	Eb 12 mm $74-76^\circ$	(7)
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CHO}$	Chauffage sous 760 mm	(7, 11)
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CHO}$	d°	(12)
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\cdot\text{CHO}$	d°	(14)
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CHO}$	Ebullition 20 mm	(15)
$\text{CH}_2\cdot(\text{CH}_2)_n\left[\begin{array}{c} -\text{CH} \quad \text{CH}- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\right]^n\text{CHO}$	Chauffage sous 760 mm	(37)
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CHO}$	Chauffage sous 4 mm	(16)
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\cdot\text{CHO}$	Chauffage dans le vide	(38)
$\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\cdot\text{CHO}$	Chauffage sous 20 mm	(7)
 $\text{CHOH}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\cdot\text{CHO}$	Chauffage sous 2 mm	(18)

Produits supérieurs de condensation.

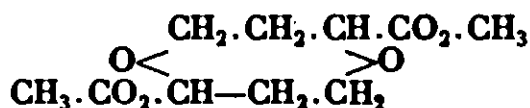
1° *L'aldol dimère.* — Il se forme avec dégagement de chaleur et en absence de tout catalyseur. J'ai mesuré la chaleur dégagée en

recevant immédiatement le distillat d'aidol dans un thermostat. Par molécule-gramme de dimère formé, la réaction dégage 14,2 calories. La courbe des températures indique, comme la courbe des indices de réfraction, que la vie moyenne de l'aldol est d'environ 30 minutes.

Chaleur de dimérisation.



L'aldol dimère ne cristallise qu'un jour après la distillation, en prismes anorthiques, fondant à 90° (44). Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Dans l'éther, il est soluble à raison de 5 0/0 à la température ordinaire. Puisque, par simple ébullition, il se dissocie en deux molécules de monomère, on admet que les liaisons entre les deux molécules sont plus faibles : d'où les termes « dérivé d'association » et « liaison par covalence ». Toutefois, par acétylation on obtient un véritable dérivé dioxonique, que Bergmann a représenté par (45) :



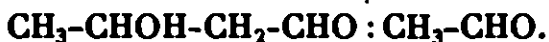
L'aldol dimère ne s'oxyde pas à l'air. Avec CNH naissant, il conserve son individualité en donnant le composé :



2° *Dérivés d'addition avec une molécule d'aldéhyde.* — Ces composés sont du type général : 1-aldol. 1-aldéhyde. Stritar (38) a obtenu un composé de ce genre avec l'isobutanal et l'aldéhyde benzolique :



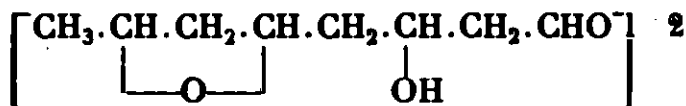
Le benzoate d'aldol de Freer (24) est à classer dans la même catégorie. Il semble qu'il se forme un dérivé analogue au cours de l'aldolisation de l'éthanal. Schilow (46) a constaté que l'aldol brut, chauffé dans le vide, à 60°, puis réduit catalytiquement, fournit des quantités notables d'éthanol. Il en conclut à l'existence d'un composé oxydique ayant pour formule brute :



Ce composé se dissocie à la première distillation où l'on voit environ 1/3 de l'aldol brut s'éliminer à l'état d'aldéhyde (48).

3° *Dialdane*. — Würtz (47) a obtenu le dialdane par action prolongée de ClH au cours de l'aldolisation. C'est un solide, fondant à 139-140°, très soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther. Würtz lui attribue la constitution d'un époxy-2.4-octanol-6-al-8 (48).

4° *Isodialdane ou tétraldane*. — C'est le produit qu'on obtient par chauffage prolongé de l'aldol à 80°. C'est un solide cristallisé, fondant à 112-113°. Lobry de Bruyn admet (49) qu'il résulte d'une dimérisation du dialdane et lui attribue la formule :



chauffé à 150°, il se décompose partiellement en aldéhyde crotonique. On possède peu de résultats certains sur la nature du dialdane et du tétraldane.

Conclusion.

En examinant l'ensemble des réactions connues de l'aldol, on constate que ce corps a trois propriétés chimiques qui prédominent et qui relèguent toutes les autres réactions au second plan. Ce sont : la déshydratation, la scission et la condensation sur lui-même. Si on cherche le pourquoi de ces propriétés sur la formule de constitution $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CHO}$, on ne voit aucune corrélation satisfaisante entre les deux fonctions. Les alcools secondaires en solution aqueuse, ne présentent pas, comme l'aldol, un équilibre : alcool $\rightleftharpoons$ carbure éthylénique + H_2O . Seule la mobilité de l'hydrogène en α apporte un début d'explication. En fait, on constate que l'hydrogène en γ est au moins aussi mobile que celui en α . Cela apparaît avec la condensation de l'aldol sur lui-même : il donne une chaîne carbonée normale en C_8 . Enfin, la rupture de la chaîne carbonée de l'aldol sous l'influence d'une élévation de température relativement faible (environ 100°) n'est une propriété ni des alcools secondaires, ni des aldéhydes. Les trois propriétés fondamentales de l'aldol considérées à la lumière des propriétés générales des aldéhydes et des alcools secondaires, sont plutôt des particularités qui appartiennent aux aldols seuls. Pour rendre compte de ces particularités, j'ai essayé de déterminer la structure

moléculaire de l'aldol et d'établir les relations qui peuvent exister entre la structure moléculaire et les particularités chimiques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) WÜRTZ A. C. R. Ac. Sc., 1873, 76, 1166.
- (2) OSTROMYSSLENEKI I., *Central-Blatt*, 1916, 1, 780.
- (3) FITTIO, LEPERE, *Liebig's Ann.*, 334, p. 86.
- (4) LOERY DE BRUYN, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1884, 42, 164.
- (5) FRANK, KOHN, ZWIANER, *Monatsh. f. Chem.*, 1906, 27, 1118.
- (6) ABELMANN, *Ber.*, 1909, 42, 2500.
- (7) GRIGNARD V., ABELMANN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, 7, 638.
- (8) RIEDEL A., *Liebig's Ann.*, 1908, 361, 89.
- (9) HALPERN, *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 60.
- (10) WEGSCHEIDER R., SPÄTH E., *Monatsh. f. Chem.*, 1910, 31, 997.
- (11) THALBERG, *Monatsh. f. Chem.*, 1898, 19, 154.
- (12) KOHN L., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 29.
- (13) GRIGNARD V., ILIESCO, C. R. Ac. Sc., 1930, 190, 656.
- (14) BRAUCHEAR, *Monatsh. f. Chem.*, 1896, 17, 637.
- (15) PLATTENSTEINER, *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 14, 311.
- (16) HACHOFER Th., *Monatsh. f. Chem.*, 1901, 22, 95.
- (17) HERZOG O., KRUH O., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1095.
- (18) LINDAUER, *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 72.
- (19) WESSELY L., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 216.
- (20) TRENER, *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1111.
- (21) FRICKE, *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1921, 118, 129.
- (22) KASUYA, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1937, 69, 2742.
- (23) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1872, 17, 436.
- (24) FREER P. C., *Liebig's Ann.*, 1896, 293, 328.
- (25) BEROMANN H., KANN, *Liebig's Ann.*, 1924, 438, 278.
- (26) WÜRTZ A., C. R. Ac. Sc., 1878, 87, 45.
- (27) WÜRTZ A., C. R. Ac. Sc., 1883, 97, 1525.
- (28) WÜRTZ A., C. R. Ac. Sc., 1881, 92, 1438.
- (29) MAC LEOD, *Amer. Chem. Journ.*, 1907, 37, 31.
- (30) CHARON, *Ann. de Chim. et Phys.* (7), 1899, 17, 199.
- (31) GRIGNARD V., REIP J., *Bull. Soc. Chim.*, 1907, p. 114.
- (32) WINSTEIN, LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 69, 1461.
- (33) LANGENBECK, SAUBERIER, *Ber.*, 1937, 70 B, 1540.
- (34) WÜRTZ A., C. R. Ac. Sc., 1883, 97, 1169.
- (35) HOLLEMAN, *Traité de chimie organique*, 3^e éd., p. 123.
- (36) FRANK A., WEYL, *chimie organique*, 1911, 2, 272.
- (37) BRUYLAHNS, *Ber.*, 3, 416.
- (38) STRITAR M. J., *Monatsh. f. Chem.*, 1899, 20, 617.
- (39) VERLEY, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1897, 17, 175.
- (40) FRANK A., *Monatsh. f. Chem.*, 1900, 21, 1122.
- (41) NEUSTÄDTER V., *Liebig's Ann.*, 361, 296.
- (42) USHERWOOD B., *Journ. Chem. Soc.*, 1923, 123, 1717.
- (43) KOELICHEN, *Zeits. f. physik. Chem.*, 1900, 33, 129.
- (44) WÜRTZ A., C. R. Ac. Sc., 1896, 83, 255.
- (45) BERGMANN M., MIKELBY A., LIPPMANN B. V., *Ber.*, 1929, 62, 1467.
- (46) SCHILOW E. A., *Zentral-Blatt.*, 1935, 2, 2879.
- (47) WÜRTZ A., *Bull. Soc. Chim.* (2), 1877 28, 169.
- (48) WÜRTZ A., C. R. Ac. Sc., 1881, 92, 1371.
- (49) LOERY DE BRUYN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1900, 19, 173.

N° 3. — Note de laboratoire : Action des organo-lithiens sur l'antraquinone ; par M. Antoine WILLEMART.

(22.6.41.)

Il peut y avoir souvent un réel avantage à effectuer des synthèses organiques en remplaçant les dérivés organo-magnésiens par les dérivés correspondants organo-lithiens qui sont beaucoup plus réactifs.

On présente comme exemples les réactions de l'antraquinone avec le phényl-lithium, le parabiphényl-lithium et le para-diméthyl-amino-phényl-lithium, ce dernier donnant un diquinol nouveau décrit à cette occasion.

On a fréquemment constaté les mauvais rendements obtenus dans l'action des composés organomagnésiens sur l'antraquinone. Ces mauvais rendements ont été attribués soit à l'action réductrice du magnésien, soit au peu de solubilité de l'antraquinone dans l'éther (milieu généralement utilisé pour préparer les magnésiens), soit encore à la précipitation du complexe magnésien formé sur les particules d'antraquinone si celle-ci n'est pas suffisamment pulvérisée.

L'action du bromure de phényl-magnésien, en particulier, a été étudiée primitivement par Haller et Guyot (1), puis successivement par de nombreux auteurs (2 à 6), mais ce n'est qu'assez récemment que l'on a décrit des modes opératoires pratiques permettant d'effectuer la réaction avec un rendement suffisamment élevé. Suivant Dufraisse et Le Bras (7), un procédé consiste à verser sur une suspension d'antraquinone dans le toluène un excès de solution étherée de bromure de phényl-magnésium (double de la quantité théorique) : après distillation de l'éther, on chauffe au reflux du toluène. Dans ces conditions le rendement en diquinols correspondants serait de 50-55 0/0.

Allen et Gibbon (8) ajoutent directement l'antraquinone dans un excès de solution étherée de bromure de phénylmagnésium, puis ils remplacent l'éther éthylique par l'oxyde de butyle, ce qui permet de chauffer à 100-105°. Dans ce cas, le rendement pourrait atteindre 80 0/0.

Ces deux procédés améliorent nettement les rendements obtenus antérieurement : ils utilisent, tous deux en principe, un solvant à point d'ébullition élevé permettant de dissoudre l'antraquinone (trop peu soluble dans l'éther ordinaire) et surtout d'élever la température pour « forcer » la réaction.

Ayant eu l'occasion de noter la grande réactivité de composés organo-lithiens, nous nous sommes proposés d'étudier l'action de quelques-uns d'entre eux sur l'antraquinone en vue de comparer leur comportement avec celui des organomagnésiens.

Le phényl-lithium, préparé en solution étherée, réagit très facilement sur l'antraquinone à la température ordinaire : il n'est plus besoin d'employer un solvant auxiliaire pour « forcer »

la réaction, ni de préparer l'anthraquinone sous une forme très divisée comme l'ont recommandé d'abord Kovache (4), puis plus récemment Allen et Gibbon (8). De plus, il est inutile d'employer un excès de composé organométallique comme cela a toujours été fait antérieurement avec les organo-magnésiens. Il suffit de projeter l'anthraquinone sous forme commerciale par petites portions dans une solution de phényl-lithium pour que la réaction se produise immédiatement avec un léger dégagement de chaleur : quand la quantité théorique d'anthraquinone (calculée en tenant compte du rendement en organolithien) a été ajoutée on chauffe, comme d'habitude, au reflux de l'éther. Après hydrolyse et traitement convenable on ne trouve que peu ou pas d'anthraquinone inaltérée et les rendements en produits obtenus ont varié suivant nos opérations entre 92 et 98 0/0.

Une particularité mérite en plus d'être signalée. La réaction normale d'un organo-métallique sur l'anthraquinone doit donner naissance à deux diquinols diastéréoisomères : effectivement, avec le bromure de phényl magnésium, Dufraisse et Le Bras (7) ont trouvé à côté du diquinol fondant à 263° une petite quantité de son isomère fondant d'abord à 185°, puis définitivement à 195°-196°. — Ce deuxième isomère s'obtenant avec un rendement très faible (de l'ordre de 1 0/0) avait complètement échappé aux expérimentateurs précédents. En utilisant le phényl-lithium on obtient d'emblée un mélange des deux diquinols diastéréoisomères fondant vers 180° : on a donc préparé par l'action du phényl-lithium une beaucoup plus grande proportion de l'isomère fondant le plus bas que par l'action du bromure de phényl-magnésium.

* * *

Nous avons eu l'occasion de faire réagir sur l'anthraquinone deux autres composés organolithiens : le biphényllithium et le diméthylaminophényllithium. — Dans l'un et l'autre cas, nous avons constaté que comme précédemment la réaction se faisait très rapidement dans l'éther ordinaire sans l'emploi de solvant auxiliaire et sans qu'il soit besoin d'élever la température au delà de celle autorisée par l'ébullition de l'éther.

* * *

Ces expériences sont à rapprocher de celles de Wittig et de ses collaborateurs qui, ayant constaté l'absence de réaction du bromure de phényl-magnésium sur le phtalate de méthyle, le benzhydrylnaphtolate d'éthyle, le diphenyl-9.9-acénaphténone-10, ont remarqué la grande réactivité du phényl-lithium sur ces composés. — A tel point que Wittig (11) préconise le phényl-lithium comme étant le meilleur réactif pour le groupe carbonyle.

On voit, par ces exemples, qu'il peut y avoir un réel avantage à effectuer des synthèses organiques en remplaçant les organo-magnésiens par les organo-lithiens.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les organo-lithiens ont été préparés par attaque du lithium par le bromure correspondant (bromobenzène, para-bromobiphénylie, para-bromodiméthylaniline) en présence d'éther ordinaire, sous atmosphère d'azote.

Action du phényl-lithium sur l'anthraquinone: Dihydroxy-9.10-dihydro-9.10 diphényl-9.10 anthracène.

Dans un appareil approprié on met 150 cm³ d'éther anhydre et 5 g 4 de lithium coupé en petits morceaux. On ajoute petit à petit 64 g de bromobenzène dans 150 cm³ d'éther anhydre. On constate qu'il y a réaction par attaque de lithium. Quand cette réaction est terminée (au bout de 2 à 3 heures) on ajoute par petites portions 35 g d'anthraquinone : chaque addition provoque une réaction avec un léger échauffement. A la fin tout le liquide prend une belle couleur orangée. On chauffe au reflux pendant 1/2 heure, puis l'on hydrolyse par la glace. — Après évaporation de l'éther, on filtre le résidu solide, on le sèche et on l'épuise méthodiquement à l'acétate d'éthyle pour séparer l'anthraquinone qui n'aurait pas réagi. En général on ne trouve que des traces d'anthraquinone. La solution dans l'acétate d'éthyle est évaporée à sec, on obtient 60 g de produit brut (rendement 95 0/0) que l'on purifie par cristallisation dans le toluène. Après une première cristallisation on obtient 40 g de produit fondant vers 180°.

Nous avons vérifié que ce mélange des deux diquinols se réduisait facilement en diphényl-9.10 anthracène par réduction par l'iodure de potassium en milieu acétique suivant la méthode d'Haller et Guyot (1).

*Action du biphényl-lithium sur l'anthraquinone : Dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 dibiphényl-9.10 anthracène. **

Le biphényl-lithium fut préparé suivant la méthode donnée par Gilman (9) par l'action de 6 g de parabromobiphényle sur 0 g 4 de lithium dans 30 cm³ d'éther anhydre en atmosphère d'azote. On ajoute 2 g d'anthraquinone par petites portions : il se produit une réaction assez vive et il se forme un précipité brun foncé. — Après reflux pendant 1 heure, le produit est hydrolysé par la glace, l'éther est évaporé. Le résidu solide essoré, séché, est extrait à l'acétate d'éthyle; cette solution est évaporée à sec, et le résidu (6 g) recristallisé dans le toluène donne des aiguilles incolores fondant à 210-212°.

* L'obtention du dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 dibiphényl-9.10 anthracène ainsi que sa transformation en carbure dibiphényl-9.10 anthracène et le photooxyde de ce dernier ont déjà été publiés par ailleurs (voir 10).

Action du diméthylaminophényl-lithium sur l'anthraquinone. Dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 di(diméthylaminophényl)-9.10-anthracène.

Le diméthylaminophényl-lithium a été préparé en atmosphère d'azote par l'action de 6 g de parabromodiméthylaniline dissous dans l'éther anhydre sur 0,42 de lithium. — La réaction est très rapide. — L'addition par petites portions d'anthraquinone provoque une vive réaction et l'on obtient finalement un mélange réactionnel orangé. — Après hydrolyse et traitement habituel on a 6 g 5 de produit que l'on extrait à l'acétate d'éthyle et que l'on fait cristalliser dans le toluène.

Le dihydro-9.10 dihydro-9.10 di(diméthylaminophényl)-9.10 anthracène se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant vers 254° avec décomposition.

Analyse. C Trouvé 79,82; 79,68 et 79,62 H Trouvé 6,28; 6,16 et 6,85
Théorie pour $C_{26}H_{20}O_2N_2$ C 80,00 H 6,66

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. HALLER et A. GUYOT, *C. R.*, 1904, **133**, 327; *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 795.
- (2) A. GUYOT et Ch. STAHLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 1104.
- (3) H. PADÓVA, *Ann. Chim.*, 1910, **19**, 353.
- (4) A. KOVACHE, *Ann. Chim.* (9), 1918, **10**, 184.
- (5) C.-K. INGOLD et P.-G. MARSHALL, *J. Chem. Soc.*, 1926, 3080.
- (6) E. de BARRY-BARNETT, J.-W. COOK et J.-L. WILTSHIRE, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1724.
- (7) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 1037.
- (8) C.-F.-H. ALLEN et Me R.-W. GIBBON, *Canad. J. Research*, 1938, **16 B**, 35.
- (9) H. GILMAN et F. BREUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **66**, 1262.
- (10) D. DUVEEN et A. WILLEMART, *J. Chem. Soc.*, 1939, 116.
- (11) G. WITTIO et H. PETRI, *Ber.*, 1935, **63**, 924.

Laboratoire de Chimie organique. Institut de Chimie, Paris.

N° 4. — Chaleurs de combustion de dérivés nitrés phénoliques; par Marius HADOCHÉ.

(24.1.41.)

Les chaleurs de combustion des substances suivantes ont été déterminées : dinitro-2.4 phénol, 3513,9 cal.; dinitro-2.6 phénol, 3547,5 cal.; dinitro-2.4 anisol, 4139,9 cal.; dinitro-2.4 phénétol, 4587,7 cal.; trinitro-2.4.6 phénol, 2695,6 cal.; trinitro-2.4.6 *m*-crésol 3171,6 cal.; trinitro-2.4.6 anisol, 3270,5 cal.; et trinitro-2.4.6 phénétol, 3677 cal. Les résultats sont exprimés en cal. 15°, ils correspondent à la chaleur de combustion isothermique à volume constant et à 17° de 1 gramme de matière (vide).

De ces mesures, ainsi que de celles faites antérieurement, on a pu constater que l'effet thermique provoqué par la présence,

dans la même molécule, des deux substituants OH et NO₂, est moins accentué que lorsque chacun d'eux entre séparément dans la molécule benzénique. D'autre part, on a vérifié que de deux isomères de position, celui dont tous les substituants sont contigus possède la plus grande chaleur de combustion, c'est-à-dire une moindre chaleur de formation; on a rapproché cette observation de la notion d'empêchement stérique.

Nos déterminations de chaleurs de combustion ont porté, au cours de cette étude, sur les dinitro-2.4, les trinitro-2.4.6, phénols, anisols et phénétols, ainsi que sur le dinitro-2.6 phénol et le trinitro-2.4.6 m. crésol. En vue de compléter cette série et de préciser certaines relations existant entre les chaleurs de combustion et la position des groupements substituants dans les molécules isomères, nous avons pensé y ajouter des dérivés dinitrés du m. crésol.

Les dérivés dinitrés de celui-ci sont déjà connus, mais leur obtention, en quantité importante, ne s'avère pas d'un accès facile. Nous avons tenté néanmoins de préparer l'un d'eux, le méthyl-1 hydroxy-3 dinitro-2.4 benzène en partant de l'acide sulfonique-6 correspondant. Celui-ci, ou son sel de sodium, s'obtient facilement en suivant le mode opératoire décrit par Marquayrol et Lorient (1). Une fois en possession de l'acide sulfonique, on pouvait escompter arriver au dinitro-2.4 m. crésol par une désulfonation appropriée. L'opération, tentée par chauffage à reflux de l'acide sulfonique avec une solution diluée au demi d'acide sulfurique, a complètement échoué. L'élimination du groupement SO₃H ne se fait que très lentement et se trouve accompagnée de la perte d'un des groupements NO₂. Finalement, on recueille un peu de substance colorée en jaune, bien cristallisée, et qui s'identifie par son point de fusion, F = 55°-56°, avec le méthyl-1 hydroxy-3 nitro-4 benzène.

Parmi les substances que nous avons examinées, quelques-unes avaient fait antérieurement l'objet de déterminations thermo-chimiques; l'acide picrique, entre autres, tant par ses propriétés explosives que tinctoriales (2) avait suscité plusieurs mesures. Par contre, pour certaines autres, notamment le dinitro-2.6 phénol, le dinitro-2.4 anisol, le dinitro-2.4 phénétol, on ne possédait encore aucune valeur quand notre étude fut commencée. Les présentes mesures ont été effectuées à l'aide du dispositif calorimétrique utilisé au cours de nos précédents essais (3), son équivalent en eau était de 2499,6 cal. pour une pression d'oxygène de 30 atmosphères. Toutefois, dans le cas du trinitrophénol et du trinitro m. crésol, l'équivalent en eau s'est trouvé modifié à la suite d'un accident, nous l'indiquerons par ailleurs.

Dinitro-2.4 phénol (1) HO.C₆H₃ (NO₂)₂ (2.4) ou C₆H₄O₂N₂

Le dinitrophénol a été purifié par cristallisations répétées dans l'acétone et dans l'alcool, il fond alors à 113°, 5-114° (bain

d'acid. suif.). Une dernière cristallisation dans le mélange ligroïne-benzène n'amène pas de changement.

Un nouvel échantillon, de provenance différente, fournit également des cristaux légèrement colorés en jaune et fondant à la même température.

Les résultats obtenus sont résumés au tableau I. Pres. d'oxy., 30 atmos.; q. exp., 3515,7 cal./g. (*) ; q. isotherm. (vide), 3513,9 $d^{24} = 1,683$ (4).

Dinitro-2.6 phénol (1) $\text{HO.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ (2.6) ou $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2$

Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons de dinitro-2.6 phénol. L'un était constitué par un mélange ne contenant guère que 60 0/0 du produit cherché, la purification de cet échantillon a été laborieuse; il a fallu près d'une dizaine de cristallisations dans le chloroforme et la ligroïne avant d'arriver à une substance présentant un point de fusion constant à 63°, 5-64° (bain d'ac. suif.).

L'autre échantillon a donné le dinitrophénol pur après deux cristallisations, $F = 64^\circ$. Le mélange des deux échantillons fondait sans dépression.

Les résultats sont donnés au Tableau II. Pres. d'oxy., 30 atmos.; q. exp., 3549,3 cal./g.; q. isotherm. (vide), 3547,5 cal./g., on a utilisé la densité du dinitro-2.4 phénol pour le calcul de la chaleur de combustion rapportée au vide.

Dinitro-2.4 anisol (1) $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ (2.4) ou $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$

Le dinitroanisole a été purifié par cristallisation dans l'acétone d'abord, dans l'alcool ensuite. Les cristaux sont sensiblement incolores et fondent à 95°, 5-96° (bain d'ac. suif.) et à 96° (fus. inst.).

Dans Beilstein (5), le point de fusion du dinitro-2.4 anisol oscille entre 86°,9 et 89°. En 1930, Werther et Baak (6) ont montré qu'il existait une modification polymorphique fondant à 94°, 55, c'est-à-dire sensiblement à la même température que celle que nous venons d'indiquer. Nous avons pu reproduire la forme cristalline fondant bas, par ébullition pendant 20 minutes de la solution alcoolique des cristaux $F = 96^\circ$; après refroidissement, spontanément il s'est déposé des cristaux allongés et plats fondant à 87-88° (fus. inst.). En possession de germes cristallins des deux formes, il fut facile de reproduire l'une ou l'autre à partir de solution alcoolique. Le passage de la forme $F = 88^\circ$ à celle $F = 96^\circ$, qui est le plus facile, s'effectue commodément par simple fusion des cristaux $F = 88^\circ$, après refroidissement, on recueille les

(*) La valeur 3524,8 cal./g., qui nous a été attribuée par E. BURLOT dans un mémoire paru au *Mémorial des Poudres*, 1939, 29, 262, est erronée par suite d'une erreur typographique. A la place de cette valeur, il faut lire 3514,8 cal./g. La différence entre ce dernier nombre et celui du présent mémoire provient d'un réajustement de l'équivalent en eau de la bombe.

TABLEAU VI.

Trinitro-2.4.6 m. crésol.

N ^{os}	Poids de subst.		Poids de coton poudre	Accroissement de température		NO ₂ H Sol. n/10 en cm ³	Chaleur de combust. par g à 17°	
	(air)	(vide)		Observé	Corrigé		Expériment. (air)	Isotherm. (vide)
1	1,5368	1,5377	0,0017	1,952	1,9535	12,30	3169,4	3167,7
2	1,8282	1,8243	0,0016	2,814	2,315	12,70	3167,9	3166,2
3	1,9825	1,9336	0,0016	2,458	2,4555	13,50	3170,2	3168,4
4	2,1048	2,1060	0,0017	2,668	2,669	13,70	3164,5	3162,9
5	1,8649	1,8660	0,0012	2,365	2,3675	13,70	3167,3	3165,6
MOYENNE							3167,8	3166,1
6	2,0963	2,0975	0,0015	2,666	2,670	10,70	3173,9	3172,3
7	2,0967	2,0979	0,0020	2,666	2,671	10,50	3174,1	3172,5
8	2,1960	2,1978	0,0013	2,791	2,7945	10,70	3171,7	3170,1
MOYENNE							3172,2	3171,8

TABLEAU VII.

Trinitro-2.4.6 anisol.

1	1,8886	1,8849	0,0024	2,475	2,478	12,85	3275,5	3273,5
2	1,9552	1,9566	0,0021	2,566	2,5675	11,80	3271,1	3269,0
3	1,8813	1,8826	0,0022	2,470	2,4725	12,30	3272,9	3270,8
4	1,7820	1,7882	0,0024	2,340	2,341	12,10	3270,7	3268,7
5	1,8409	1,8422	0,0014	2,416	2,4185	12,0	3272,6	3270,5
MOYENNE							3272,5	3270,5

TABLEAU VIII.

Trinitro-2.4.6 phénétol.

1	1,8849	1,8360	0,0015	2,706	2,7085	11,8	3678,4	3676,3
2	1,8793	1,8804	0,0013	2,773	2,776	11,7	3681,6	3679,5
3	1,6807	1,6817	0,0012	2,479	2,4815	11,7	3678,8	3676,7
4	1,7495	1,7505	0,0017	2,580	2,5825	11,6	3677,8	3675,8
MOYENNE							3679,1	3677,0

Dinitro-2.4 phénétol (1) $C_6H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$ (2.4) ou $C_6H_5O_2N_2$

Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons de dinitrophénétol; l'un avait été préparé depuis plus de vingt ans et l'autre le fut au moment de son utilisation. Les deux échantillons ont été purifiés séparément par recristallisation dans l'acétone et finalement dans l'alcool. Les cristaux sont incolores et fondent à 87°-88° (bain d'ac. suif.). On peut remarquer que le point de fusion est sensiblement le même que celui du dinitroanisole (forme fondant bas); par contre le mélange des deux substances fond à 63°-69°.

Les résultats des mesures constituent le tableau IV. Pres. d'oxy., 25 atmos.; q. exp. 4590,7 cal./g.; q. isotherm. (vide) 4587,7 cal./g.; $d_{20} = 1,36$; la densité a été déterminée par la méthode du flacon, en immergeant le dinitrophénétol dans l'eau.

Trinitro-2.4.6 phénol (1) $(\text{HO}).\text{C}_6\text{H}_3.(\text{NO}_2)_3$ (2.4.6) ou $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$.

Le trinitrophénol ou acide picrique a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool; la substance fond à 121° , $5-122^\circ$ (fus. inst.).

Les résultats se trouvent au tableau V; dans le cas particulier du trinitrophénol, l'équivalent en eau de la bombe et de ses accessoires s'est trouvé modifié à la suite d'un accident. Un nouvel étalonnage a fourni la valeur moyenne de $2504,5$ cal./g. à 17° . — Pres. d'oxy., 25 atmos.; q. exp., $2696,9$ cal./g.; q. isotherm. $2695,6$ cal./g.; $d = 1,77$ (7).

Trinitro-2.4.6 m. crésol (1) $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.(\text{OH})$ (3). $(\text{NO}_2)_3$ (2.4.6) ou $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$.

a) Du trinitro m. crésol industriel a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool d'abord, dans l'eau ensuite et enfin dans l'éther. Dans tous les cas, on obtient un échantillon faiblement coloré en jaune et fondant à $108^\circ-108,5^\circ$ (fus. inst.), lequel a fourni les résultats relatifs aux cinq premiers essais du tableau VI. Tout comme dans la série de mesures de l'acide picrique et pour les mêmes raisons, l'équivalent en eau de la bombe était de $2504,5$; q. exp., $3167,8$ cal./g.; Pres. d'oxy., 25 atmos.

b) Une nouvelle série de déterminations a été effectuée avec un échantillon de trinitro m. crésol que nous avons préparé à partir de m. crésol pur. La nitration a été conduite suivant le mode opératoire décrit par Marquoyrol et Loriette (1). Le trinitro m. crésol après purification dans l'alcool fondait à $109^\circ-109,5^\circ$. Les résultats obtenus sont résumés dans les trois derniers essais du tableau VI. Pres. d'oxy., 25 atmos.; q. exp.; $3173,2$ cal./g.; q. isotherm. (vide), $3171,6$ cal./g.; $d = 1,62$ (8). Ce sont ces dernières valeurs, que nous adopterons pour chaleurs de combustion du trinitro-2.4.6 m. crésol.

Trinitro-2.4.6 anisol (1) $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.(\text{NO}_2)_3$ (2.4.6) ou $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$.

Le trinitroanisole a été purifié par cristallisation dans l'acétone d'abord, puis dans l'alcool méthylique. Les cristaux colorés en jaune pâle fondent à $68,5-69^\circ$ (bain d'ac. suif.).

Les résultats sont résumés au tableau VII. Pres. d'oxy., 30 atmos.; q. exp., $3272,5$ cal./g.; q. isotherm. (vide), $3270,5$ cal./g.; $d^{20} = 1,408$.

Trinitro-2.4.6 phénétol (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.(\text{NO}_2)_3$ (2.4.6) ou $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$.

Purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool, le trinitrophénétol se présente en fines aiguilles légèrement colorées en jaune, fondant à $80^\circ-80,5^\circ$ (fus. inst.).

Les résultats des mesures sont donnés au tableau VIII. Pres.

d'oxy., 30 atmos.; q. exp. 3679,1; q. isotherm. (vide), 3677 cal./g., la densité du trinitrophénétol n'ayant pas été déterminée, nous avons opéré la réduction des poids au vide par la méthode approchée de Schoorl (9).

Le tableau IX renferme l'ensemble des mesures effectuées jusqu'à ce jour, il fournit en même temps la comparaison de nos résultats avec ceux connus antérieurement. On n'y relève des divergences importantes qu'en ce qui concerne les dérivés trinitrés du m. crésol, de l'anisol et du phénétol; l'écart dépasse 1 0/0, dans le cas du trinitroanisol entre la valeur donnée par Rinkenbach et la nôtre.

CONCLUSIONS.

Pour chaque substance étudiée, nous avons calculé les chaleurs de combustion moléculaires à volume constant Q_v et à pression constante Q_p (vide, isothermique) ainsi que les chaleurs de formation à partir des éléments. Les données numériques utilisées

TABLEAU IX.

Substances	cal./g	Q_p K cal.	Noms des Auteurs
dinitro-2.4 phénol		648,7	Garner et Abernethy (10).
	3526,7		Rinkenbach (11).
	3524,0		Burlot et Thomas (12).
	3515,7	645,6	Badoche.
dinitro-2.4 anisol.....	4145,7		Burlot et Thomas (12).
	4142,4		Badoche.
dinitro-2.4 phénétol.....	4592,5		Burlot et Thomas (12).
	4590,7		Badoche.
trinitro-2.4.6 phénol		618,4	Berthelot (13).
		621,2	Garner et Abernethy (10).
	2691,6		Pässler et König (2).
	2687,2		Rinkenbach (11).
	2690		A. Schmidt (14).
	2696		Burlot et Thomas (12).
trinitro-2.4.6 m.crésol.....	2696,9	615,25	Badoche.
	3200		A. Schmidt (14).
	3174,6		Burlot et Thomas (12).
	3173,2		Badoche.
trinitro-2.4.6 anisol.....	3236,1		Rinkenbach (11).
	3269,3		Burlot et Thomas (12).
	3272,5		Badoche.
trinitro-2.4.6 phénétol	3655		Tomiooka et Takahashi (15).
	3679,7		Burlot et Thomas (12). (*)
	3679,1		Badoche.

(*) C'est par suite d'une erreur que la valeur 3679,7 cal./g. a été attribuée dans le mémoire de E. BURLOT au trinitro-3.4.6 phénétol; il s'agit en réalité du trinitro-2.4.6.

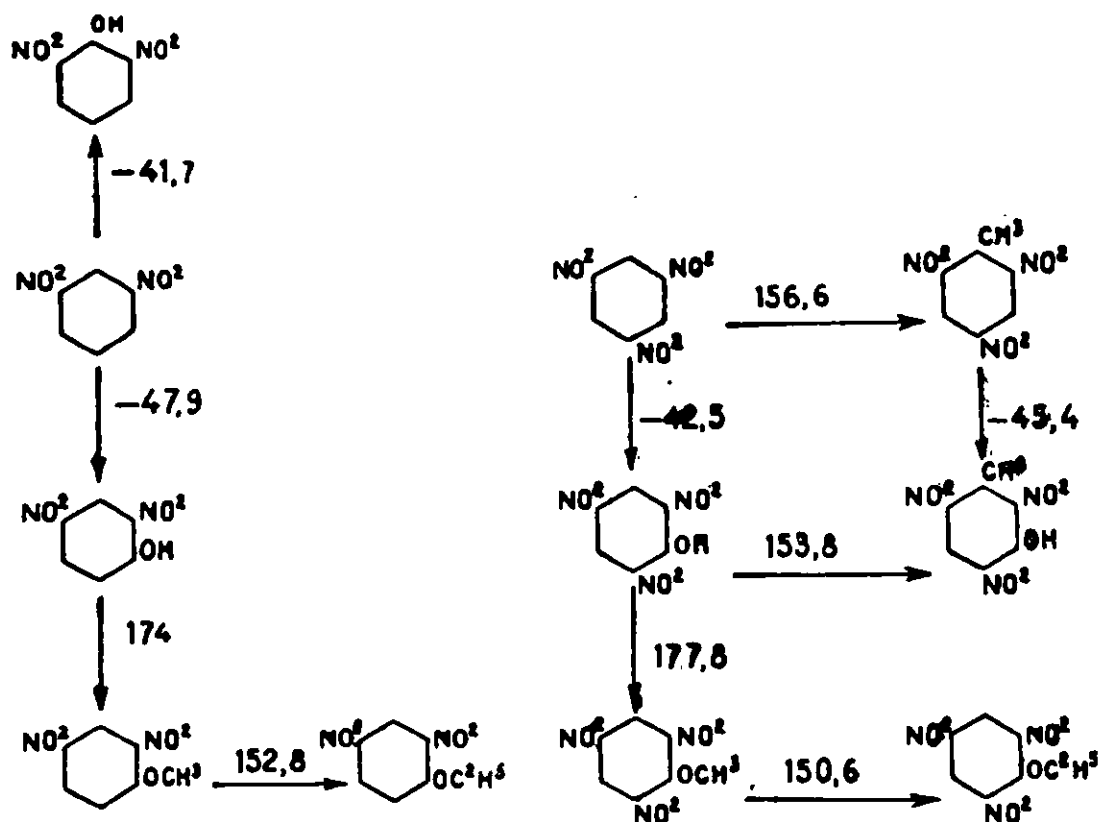
pour le calcul de ces dernières sont identiques à celles employées dans nos précédentes publications (3); les résultats de ces calculs sont fournis par le tableau X. La comparaison des chaleurs de combustion, à pres. const., suggère les conclusions suivantes, lesquelles sont partiellement schématisées dans le tableau XI.

On remarquera qu'il y figure le m-dinitrobenzène, le trinitro-2.4.6 benzène et le trinitro-2.4.6 toluène, dont nous avons fait connaître précédemment les chaleurs de combustion; nous les reproduisons ici dans le but de faciliter les observations qui sont présentées.

TABLEAU X.

Substances	Formules	Poids moléculaire	Q_p à 17° K cal.	Q_p à 17° K cal.	C.F. p. 17° K cal.
dinitro-2.4p hénol.....	$C_6H_3O_5N_2$	184,04	646,72	645,27	+ 57,95
dinitro-2.6p hénol.....	$C_6H_3O_5N_2$	184,04	652,88	651,43	+ 51,79
dinitro-2.4 anisol.....	$C_7H_5O_4N_2$	198,06	819,95	819,29	+ 46,70
dinitro-2.4 phénétol.....	$C_8H_5O_4N_2$	212,07	972,95	972,08	+ 56,68
trinitro-2.4.6 phénol.....	$C_6H_2O_6N_3$	229,04	617,42	614,96	+ 54,08
trinitro-2.4.6 m-crésol.....	$C_7H_3O_6N_3$	243,06	770,89	768,72	+ 63,09
trinitro-2.4.6 anisol.....	$C_7H_3O_6N_3$	243,06	794,93	792,76	+ 39,05
trinitro-2.4.6 phénétol.....	$C_8H_3O_6N_3$	257,07	945,24	943,35	+ 51,23

TABLEAU XI.



1° La présence dans la même molécule de deux groupements substituants différents, OH et NO₂, ne détermine pas une modification importante de l'effet thermique du radical CH₃, quand l'addition de celui-ci a lieu sur un atome de carbone. En effet, l'accroissement de la chaleur de combustion conserve sensiblement la même valeur moyenne de 153 K. cal., enregistrée précédemment dans l'étude de molécules moins substituées.

La perturbation thermique, apportée par la présence simultanée de ces deux mêmes substituants, s'accroît quand l'addition de

CH_2 se fait sur l'atome d'oxygène ; l'accroissement de la chaleur de combustion varie de 177,8 à 174 K. cal., alors que nous avons enregistré 171,5 K. cal. chez les éthers de phénols.

D'autre part, l'addition d'un atome d'oxygène au m. dinitrobenzène au trinitrobenzène sym., ainsi qu'au trinitrotoluène amène une diminution de la chaleur de combustion allant de 41,7 à 47,9 K. cal., nettement moins importante que lorsque la même addition a lieu sur les carbures correspondants; dans ce dernier cas, la diminution est de 51 K. cal.

Enfin la substitution, dans une molécule phénolique, d'un atome d'hydrogène par NO_2 provoque une diminution de la chaleur de combustion de 28,7 à 36,4 K. cal., en général moins grande que lorsque la substitution se produit sur les carbures correspondants, la moyenne enregistrée était de 36 K. calories.

Il ressort, de ces quelques faits, que chaque groupement substituant ne correspond à un effet thermique déterminé que dans les molécules monosubstituées; dès que l'on passe à des molécules polysubstituées par des substituants différents, l'effet thermique propre à chaque substituant se trouve modifié. Le sens de cette modification se traduit par une augmentation de la chaleur de combustion. C'est ainsi, que la présence simultanée des groupements OH et NO_2 , dans le trinitro-2.4.6 phénol par exemple, produit par rapport à la molécule de benzène, une diminution de la chaleur de combustion de 167,76 K. cal., alors que si chaque substituant avait conservé l'effet thermique qu'il provoquait dans le phénol, et dans le trinitrobenzène, c'est une diminution de 176,11 K. cal. que l'on aurait dû enregistrer. A la somme algébrique des effets thermiques de chacun des substituants vient s'ajouter, quand ceux-ci sont présents ensemble dans la même molécule, un certain coefficient variable d'ailleurs, 8,35 K. cal. dans l'exemple choisi, et qui atteint 15 K. cal. dans certains cas étudiés présentement.

2° La comparaison des chaleurs de combustion des deux dérivés dinitrés du phénol fait ressortir, que la chaleur de combustion du dérivé 2.6 surpasse celle du dérivé 2.4 de 6,16 K. cal. Cette constatation apporte une nouvelle confirmation à celle observée chez les dérivés dinitrés du toluène et du *m*-xylène. De deux isomères de position, celui, dont tous les groupements sont contigus, possède la plus grande chaleur de combustion. Le rassemblement de groupements fonctionnels autour de positions voisines les unes des autres, détermine une élévation de la chaleur de combustion, et par conséquent une diminution de la chaleur de formation. En constatant cette exaltation de l'effet thermique au cours d'une étude antérieure, nous faisons déjà ressortir qu'elle était en relation avec la notion d'empêchement stérique, nous en apportons une nouvelle preuve.

D'autres preuves tirées de la littérature viennent appuyer nos observations. Pour nous en tenir aux mesures les plus récentes, rappelons seulement les résultats des déterminations thermo-chimiques faites sur les isomères *cis* et *trans* de la série des acides succiniques diméthyliques, diéthyliques et diphényliques symé-

triques (16). Les dérivés cis, dont les substituants sont contigus, possèdent une chaleur de combustion plus grande que celle des dérivés trans, où les substituants sont éloignés. Les écarts observés sont évidemment peu élevés, autour de 1,5 K. cal. De même, l'étude des trois paires d'isomères méthylcyclohexanol cis et trans (17) a montré que les dérivés cis avaient une chaleur de combustion plus grande que les isomères trans, les écarts thermiques entre 2 isomères étant de l'ordre de 5 K. cal. Enfin, mentionnons que des trois méthylcyclohexanols, c'est le méthyl-2 cyclohexanol, dont les deux substituants occupent des positions contiguës, qui possède la plus grande chaleur de combustion; ce fait corrobore nos propres résultats. L'écart de ces chaleurs est encore faible, entre le dérivé méthylé-2 et le dérivé méthylé-3, il n'est que de 1 K. cal.; mais l'écart atteint 5 K. cal. entre le dérivé méthylé-2 et celui en 4 qui représente le plus grand éloignement des substituants.

Si on entrevoit la contribution précieuse, que pourraient apporter les mesures de chaleur de combustion dans la détermination de structure de l'isomérisation de position, parfois si laborieuse à résoudre, pour l'instant de nouvelles déterminations s'imposent, avant de généraliser ces quelques observations et d'en déduire avec certitude la proposition réciproque.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MARQUEYROL et LORLETTE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, **25**, 370.
- (2) PASSLER et KÖNIG, *Zeit. für angew. Chem.*, 1931, **44**, 304.
- (3) BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, **8**, 212; *Ibid.* (5), 1938, **6**, 570.
- (4) FELS, *Zeit. Kryst.*, t. **32**, p. 381.
- (5) BEILSTEIN, t. **6**, p. 254.
- (6) WERTHER BAAK, et *Zcit. Kryst.*, 1930, **78**, 572.
- (7) BRÉDIG et MÖLLER, *Zcit. Kryst.*, 1929, **71**, 331.
- (8) *Tables des Constantes et données numériques*. 1925-1926, Vol. VII, 1709.
- (9) SCHOORL, *Chem. Weekblad*, 1918, **16**, 547. — BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 549.
- (10) GARNER et ABERNETHY, *Proc. B. Soc. London*, 1921, **99**, 213.
- (11) RINKENBACH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 116.
- (12) BURLOT et THOMAS, *Mémorial des Poudres* (XXIX), 1939, 262.
- (13) BERTHELOT. *Traité sur la force des matières explosives*, 1883, 248.
- (14) SCHMIDT, *Zcit. für das gesamte Schiess und Sprengstoffwesen*, 1934, **29**, 259.
- (15) TOMIOKA et TAKAHASHI, *Bep. Res. Dep. Nav. Exp.*, 1934, 122. — *Tables internat. des Constantes*, 1931-1934, Vol. XI, 1^{re} part., 12-31.
- (16) VERKADE et HARTMAN, *Bec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, **62**, 945.
- (17) SKITA et FAUST, *Ber.*, 1931, **64**, 2878.

Paris, Collège de France
Laboratoire de Chimie organique.

N° 5. — Dosage du fluor à l'état de fluorure de bismuth;
par Louis DOMANGE.

(3.7.41.)

Le fluorure de bismuth se présente sous la forme d'un solide blanc, non gélatineux dans les conditions de l'analyse, se séparant facilement par filtration.

En respectant le mode opératoire indiqué, sa solubilité est négligeable.

Son poids moléculaire élevé est particulièrement favorable (coefficient analytique : 0,21428).

La précipitation se fait à froid à l'aide d'une solution acétique de nitrate de bismuth. Le fluorure est séché à 100°-105° puis pesé.

Le dosage est impossible en présence de certains ions tels que : Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} .

Le dosage pondéral du fluor est une opération relativement délicate. C'est pourquoi un assez grand nombre de méthodes ont été proposées.

Jusqu'ici le meilleur procédé consistait à précipiter le fluor à l'état de fluorure de calcium. Ce produit est difficile à laver par filtration ou centrifugation, et sa manipulation demande beaucoup de temps.

Nous avons cherché à réaliser un dosage plus pratique et nous croyons que le fluorure de bismuth a, à ce point de vue, des avantages sur le fluorure de calcium.

Insoluble dans l'eau neutre, le fluorure de bismuth est soluble dans des solutions suffisamment acides. Il ne s'hydrolyse pas; il se différencie nettement par cette propriété des autres sels de bismuth. Il n'est pas gélatineux et sa manipulation est relativement rapide. Son poids moléculaire élevé lui donne un coefficient ana-

lytique particulièrement favorable. En effet, le rapport $\frac{F}{F_2\text{Bi}}$ est égal à 0,21428, alors que le rapport $\frac{F}{F_2\text{Ca}}$ est égal à 0,48674.

Nous ne possédons pas de renseignement précis sur la solubilité de ce sel dans l'eau, c'est pourquoi nous avons fait quelques essais grossiers à partir de fluorure fraîchement précipité. Une quantité connue de fluorure de bismuth est précipitée puis mise en suspension dans de l'eau ajoutée progressivement jusqu'à ce que le louche produit ne soit plus perceptible. Cette mesure donne seulement l'ordre de grandeur de la solubilité, mais elle suffit pour mettre en évidence une très faible solubilité, inférieure à celle du fluorure de calcium (0 g 016 de fluorure de calcium ou 0 g 0079 de fluor par litre).

La difficulté consiste à trouver une solution convenable d'un sel de bismuth. Deux conditions opposées doivent être remplies : d'une part, il faut que le sel de bismuth utilisé soit mis en solution

acide, d'autre part, l'acidité du milieu en fin de précipitation doit être suffisamment faible pour que la perte de fluorure par solubilisation soit négligeable. Après divers essais nous avons fixé notre choix sur une solution acétique de nitrate de bismuth.

Préparation du réactif. — Prendre du nitrate de bismuth (NO_3)₂ Bi, 5 OH₂ en petits cristaux. Éliminer l'acide nitrique qui le souille en lavant rapidement 50 g de sel avec 10 cm³ d'acide acétique pur. Essorer sur filtre à vide et laisser sécher à l'air en évitant l'effleurissage.

Mêler 100 cm³ d'eau et 20 cm³ d'acide acétique pur. Mettre 10 g du nitrate purifié dans 100 cm³ de cette liqueur. Agiter. Le sel se dissout peu à peu. En une heure environ la dissolution est totale. Filtrer.

10 cm³ de cette solution correspond approximativement à 0 g 114 de fluor.

La solution ainsi préparée peut être diluée de 5 à 6 fois son volume d'eau sans apparition de précipité dû à une hydrolyse ni à froid, ni à l'ébullition. Elle peut se conserver longtemps sans perdre ses qualités. Noter qu'une dilution beaucoup plus grande amène, au bout de quelque temps, un début de précipitation.

Pour se trouver lors d'une analyse dans les mêmes conditions de dilution de l'acide acétique, il faut étendre d'eau la solution de fluorure à doser de telle sorte que son volume soit sensiblement égal à 5 à 6 fois le volume de réactif nécessaire à une précipitation totale.

En opérant de cette façon, on évite, d'une part, une hydrolyse du nitrate mis en excès, d'autre part, une trop forte acidité du milieu.

Mode opératoire. — Neutraliser la solution de fluorure à étudier. Prendre une prise d'essai contenant de 0 g 20 à 0 g 25 de fluor (le précipité pèsera environ 1 g.). L'introduire dans un vase en résine synthétique (phénol-formol). Amener le volume à 125 cm³ environ. Ajouter 5 gouttes d'acide acétique pur, de façon à être certain de ne pas avoir un milieu alcalin.

Un papier indicateur universel montre alors un pH sensiblement égal à 6,5. Éviter la moindre alcalinité qui entraînerait l'hydrolyse des premières gouttes de réactif. Verser le réactif goutte à goutte à froid et en agitant. Le précipité ne tombe pas instantanément. Si on ne veut pas perdre de temps, au lieu d'attendre l'éclaircissement de la solution avant d'ajouter une nouvelle quantité de nitrate de bismuth, il est préférable de faire un premier dosage approximatif en mettant un assez fort excès de nitrate. Par la suite, en tenant compte du résultat obtenu, on n'ajoutera qu'un petit excès de réactif, 1/20^e environ. Après les prises d'essai indiquées, il faut une vingtaine de centimètres cubes de réactif. Une fois la précipitation effectuée, laisser décanter une à deux heures. Verser la liqueur claire sur un creuset d'alundum ou de verre fritté n° 4. Laver le précipité égoutté avec 10 cm³ d'acide acétique à 2,5 0/0. Jeter sur le creuset et essorer. Laver ensuite avec de l'eau jusqu'à purification complète. Quarante centimètres cubes d'eau suffisent généralement. Sécher 1 h. 1/2 à 2 heures à

l'étuve à 100° et peser. Ne pas calciner car le fluorure se décompose lentement.

Pour obtenir des résultats précis, il ne faut pas opérer la précipitation dans un vase en verre mais dans un récipient en bakélite ou en argent.

Le dosage ne peut avoir lieu en présence de certains corps, en particulier des ions suivants : Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} , qui donnent des précipités avec le nitrate de bismuth, en solution acétique.

Résultats obtenus. — Voici quelques résultats d'expériences faites à partir d'une solution étalon de fluorure de potassium préparée à l'aide de fluorhydrate FK. FH parfaitement pur.

Essai	F mis en solution	F trouvé	Erreur relative
1	0,2175	0,2174	— 0,05 0/0
2	0,2152	0,2150	— 0,1 0/0
3	0,2230	0,2235	+ 0,25 0/0
4	0,2097	0,2095	— 0,1 0/0

D'autre part, nous avons vérifié que le précipité a la composition du fluorure de bismuth F_3Bi . L'analyse du bismuth à l'état de sulfure donne 78,8 0/0 au lieu de 78,5 0/0 que l'on doit trouver théoriquement. Ce résultat est satisfaisant car il est reconnu que le dosage sous forme de sulfure donne toujours une petite erreur par excès.

Les qualités du fluorure de bismuth jointes à la précision des résultats nous semblent suffisantes pour en justifier l'emploi dans la plupart des analyses.

(Faculté de Pharmacie de Paris
Laboratoire de Chimie Minérale.)

N° 6. — L'activité amylolitique de certaines farines, ses conséquences en boulangerie; par A. DANGOUMAU.

(29.5.41.)

Récemment le pain fabriqué dans la région bordelaise a montré d'une façon assez générale les caractères du pain insuffisamment cuit. La mie était compacte, collante, parfois visqueuse. Cependant la prolongation de la cuisson n'apportait pas d'amélioration. Par ailleurs, les caractères indiqués, étant perceptibles dès le défournement écartaient l'hypothèse d'une action bactérienne analogue à celle que provoque les germes du groupe *B. Mesentericus*.

L'analyse au Laboratoire Municipal des farines incriminées mit en évidence une activité diastasique (évaluée d'après Rumsey, en milligramme de maltose pour 10 grammes de farine) beaucoup plus forte que les activités rencontrées ordinairement.

Sucres préformés Sucres d'amylolyse
En milligramme de maltose, pour 10 g de farine
à 15 0/0 d'humidité

Farines courantes	30	152 — 30 = 122
Farine défectueuse	58	350 — 58 = 292

(détermination par la technique de Blish-Sandstedt (1933) à 30° et p_H 4,6-4,8)

Les travaux de Natalie Kosmin (1933) ont précisé que dans la panification de farines provenant de blés germés, on notait un accroissement considérable des substances solubles dans l'eau, principalement des sucres réducteurs, des dextrines, formés par dégradation diastasique de l'amidon. Par voie de conséquence la mie obtenue est humide, collante, non par excès d'eau, mais parce que cette eau n'est pas suffisamment fixée par la gélification de l'amidon en empois, au cours de la cuisson. En d'autres termes, ainsi que l'indique H. Jorgensen : l'amidon solubilisé en partie par la diastase est incapable de retenir l'eau, qu'abandonnent les protéines coagulées par la cuisson de la pâte.

S'appuyant sur les travaux d'Olsen et Fine (1924) qui montrèrent le déplacement de p_H 4,3 à 25° à p_H 6,0 à 69° de l'optimum des activités liquéfiantes et saccharifiantes de l'amylase, Kosmin parvint en acidifiant les pâtes par ClH N/10 à inhiber l'action dissolvante de l'amylase.

Transportant ces acquisitions théoriques dans la pratique boulangère, nous avons fait préparer des pains sur levain, à partir des farines en étude, abaissant ainsi le p_H de la mie de p_H 5,5 précédemment obtenu à p_H 4,6 et 4,4; dans ces conditions la structure de la mie est devenue normale.

L'addition de pâte fermentée sur levain, au travail direct à la levure a fortement amélioré la qualité des pains obtenus.

(Laboratoire Municipal de Biologie. Ville de Bordeaux.)

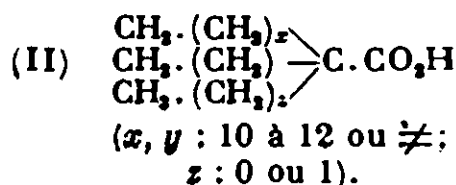
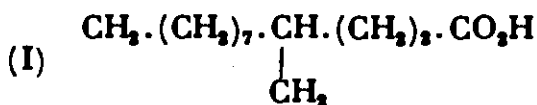
N° 7. — Synthèse de nouveaux acides chaulmoogriques α -substitués; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

(6.7.1941.)

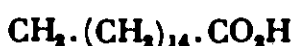
Les auteurs décrivent la synthèse et les propriétés de quelques acides chaulmoogriques substitués en α par des radicaux cycliques non saturés : Δ_1 -cyclopentényl et Δ_1 -cyclohexényl, ainsi que des acides dihydro-chaulmoogriques substitués qui en dérivent par réduction totale.

Les travaux d'Anderson et Chargaff (1) ainsi que ceux de Spielman (2) sur la composition chimique des lipoides du bacille de la tuberculose ont montré le grand intérêt que présente pour la biologie, l'étude des acides gras supérieurs possédant des ramifications le long de leur squelette carboné. Par exemple, deux constituants essentiels des lipoides du bacille de Koch sont, l'un,

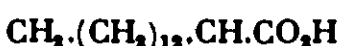
l'acide « tuberculostéarique » $C_{21}H_{40}O_2$, et l'autre, l'acide phtioïque $C_{22}H_{40}O_2$. Le premier présente la structure d'un acide 10-méthylstéarique (I), l'autre possède une architecture moléculaire encore plus ramifiée (II).



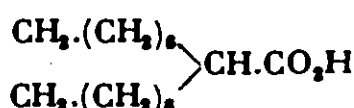
Les recherches effectuées par les écoles d'Adams et de Robinson ont confirmé l'intérêt qui s'attache aux acides gras supérieures à chaînes ramifiées. Adams (3) a montré que l'acide palmitique ordinaire (III) ne possède aucune propriété spéciale vis-à-vis du bacille de Hansen, alors que son isomère, l'acide α -méthylpentadécoïque (IV) est déjà léprocide à la dilution de 1.62000.



(III)

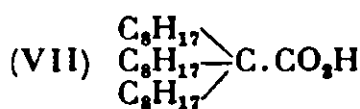
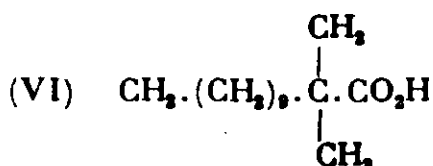


(IV)

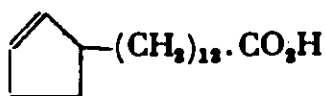


(V)

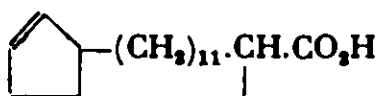
Le même savant a préparé un grand nombre d'autres acides dialcoylacétiques, dont certains, comme l'acide di-*n*-heptylacétique (V), possèdent une activité considérable sur les bacilles acidorésistants. Parallèlement, l'école de Robinson (4) a montré que les acides α - γ -diméthyl-*n*-décylacétique (VI) et méthyl-di-*n*-octylacétique (VII) provoquent des réactions cellulaires dans le péritoine des animaux, tout comme l'acide phtioïque.



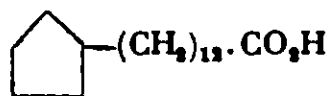
Il nous a alors paru intéressant de remanier la molécule de l'acide chaulmoogrique (VIII), remède de la lèpre, afin d'introduire en α par rapport au carboxyle, des ramifications variées. Au cours de recherches précédentes (5), nous avons déjà effectué la synthèse d'une première série d'acides α -alcoylchaulmoogriques (IX) (R = méthyl, allyl, *n*-heptyl, benzyl). Dans cet ordre d'idées, il est à remarquer que les acides chaulmoogrique et dihydrochaulmoogrique (X) possèdent des propriétés antilépreuses caractéris-



(VIII)



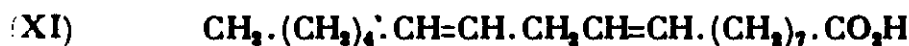
(IX)



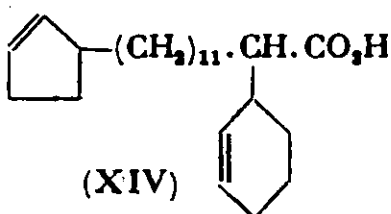
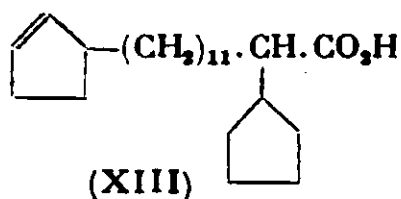
(X)

tiques, alors que leurs isomères non cycliques et à chaîne carbonée non ramifiée, tels que l'acide linoléïque $C_{18}H_{32}O_2$ (XI) et l'acide

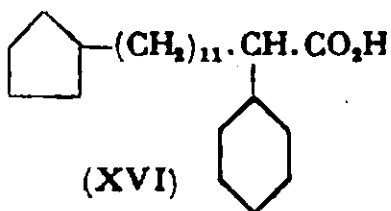
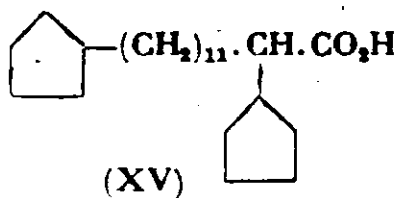
oléique $C_{18}H_{34}O_2$ (XII) ne présentent aucune activité. Du point



de vue action sur les microbes acidorésistants, les noyaux cycliques semblent donc être équivalents à des ramifications. Ceci nous a incité à synthétiser des acides chaulmoogriques et dihydrochaulmoogriques possédant en α des substitutions cycliques. Dans le présent travail, nous décrivons la préparation et les propriétés des acides α - Δ_5 -cyclopenténylchaulmoogrique (XIII) et α - Δ_5 -cyclohexénylchaulmoogrique (XIV). Ces deux substances possèdent



dans leur molécule deux cycles non saturés, et leurs propriétés sont tantôt très voisines et tantôt différentes de celles des autres acides chaulmoogriques α -substitués. Comme ceux-ci, elles se réduisent facilement par la méthode catalytique en dérivés saturés correspondants (XV) et (XVI). Par contre, les savons alcalins



de (XIII) et (XIV) sont tout à fait insolubles dans l'eau, contrairement à ce que nous avons observé jusqu'ici; de même, les acides tétrahydrés (XV) et (XVI) sont également très peu solubles dans la potasse. Cette propriété qui semble ainsi être liée à la présence d'un cycle en α par rapport au carboxyle rend vains les essais de titrage acidimétrique. Une autre conséquence intéressante, de l'existence d'un cycle en α est l'état liquide de ces substances : il a été impossible en effet de les solidifier, même par refroidissement prolongé à 0° . Il faut rapprocher ce cas du fait bien connu que l'arylation des acides éthyléniques en abaisse considérablement le point de congélation (effet utilisé dans l'industrie des lubrifiants pour la préparation de « paraflows »); d'autre part, nous avons déjà signalé que l'acide α -benzylchaulmoogrique est liquide. L'introduction de groupements cycliques en α provoque donc des changements curieux dans les propriétés de l'acide chaulmoogrique, et il serait intéressant de connaître les caractéristiques physiologiques de ces nouveaux dérivés.

En ce qui concerne la méthode de synthèse, nous avons employé celle que nous avons déjà décrite précédemment (5). On peut

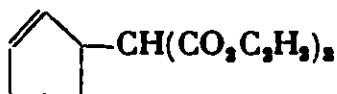
partir indifféremment du bromure ou du chlorure d'hydnoctapyle, à condition de favoriser la condensation malonique par addition d'iodure de sodium anhydre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Δ_2 -chlorocyclopentène.

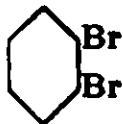
On fait passer du gaz chlorhydrique sec dans du cyclopentadiène fraîchement distillé et refroidi énergiquement. Le Δ_2 -chlorocyclopentène obtenu est immédiatement distillé et il faut l'employer aussitôt. $E_{21} = 40^\circ$ environ.

Δ_2 -cyclopenténylmalonate d'éthyle



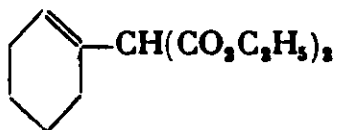
Ce composé a été signalé pour la première fois par Eijkman (6) qui n'a pas donné de technique de préparation. Adams (7) l'a obtenu avec des rendements de 70 0/0 en faisant la condensation malonique dans l'alcool ou dans le benzène. Nous l'avons préparé avec des rendements un peu meilleurs en opérant de la manière suivante : le chlorocyclopentène distillé est immédiatement dissous dans son poids de toluène, et on ajoute cette solution à la quantité calculée de malonate sodé dans le toluène. La réaction s'effectue d'elle-même avec échauffement. On laisse reposer la nuit, et on achève la réaction par une heure de chauffage au bain-marie bouillant $E_{12} = 133-135^\circ$.

1.2-dibromocyclohexane.



A une molécule de cyclohexène dissous dans CHCl_3 et refroidi dans un mélange glace-sel; on ajoute goutte à goutte une molécule de brome (la réaction est violente). On lave à la soude diluée puis à l'eau, et on distille. $E_{14} = 110^\circ$.

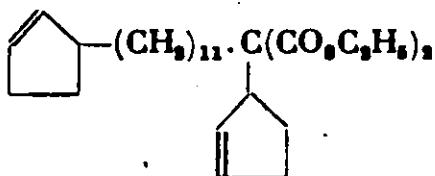
Δ_2 -cyclohexénylmalonate d'éthyle.



Découvert par Eijkman, qui n'a pas donné ici non plus de mode opératoire. On dissout 9 g 2 de sodium dans 140 g d'alcool éthylique

absolu, et on ajoute 32 g de malonate d'éthyle, puis 49 g de 1.2-dibromohexane. On chauffe à reflux pendant 6 heures. $E_{0,0} = 119-120^\circ$. Rendement: 32 g.

Δ_1 -cyclopenténylhydnocarpylmalonate d'éthyle.



On pulvérise 3 g 3 de potassium dans 100 cm³ de toluène, et on ajoute 25 g de Δ_1 -cyclopenténylmalonate d'éthyle. Quand tout est dissous, on ajoute 10 g de bromure d'hydno-carpyle et 10 g INa sec. On chauffe 28 heures au bain d'huile, et on traite comme d'habitude $E_1 = 238-240^\circ$. C'est un liquide légèrement jaune très peu soluble dans l'alcool, à odeur intense d'huile de poisson. Le rendement est de 18 g.

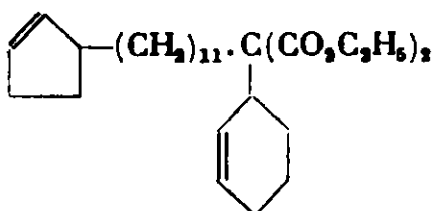
Analyse: C 74,9 H 10,5 Calculé pour $C_{28}H_{40}O_4$ C 75,3 H 10,1

Acide α - Δ_1 -cyclopenténylchaulmoogrique (XIII) 15 g du malonate précédent sont saponifiés par ébullition à reflux pendant 5 heures avec 150 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0. On dilue avec de l'eau, on distille l'alcool sous vide, on extrait l'insaponifié à l'éther, on acidifie, et l'acide malonique ainsi obtenu est chauffé sous haut vide. Il y a départ tumultueux de CO₂, et il passe un liquide incolore, sensiblement inodore, distillant sans décomposition. $E_{1,2} = 228^\circ$.

Analyse: C 79,5 H 11,3 Calculé pour $C_{26}H_{34}E_2$ C 79,7 H 11,0

Acide α -cyclopentyldihydrochaulmoogrique (XV). L'acide précédent absorbe deux molécules de H₂ en présence de platine d'Adams. On obtient un liquide incolore, peu soluble dans l'alcool, distillant sans décomposition. $E_{1,2} = 240-245^\circ$.

Δ_1 -cyclohexénylhydnocarpylmalonate d'éthyle



2 g-6 de potassium sont pulvérisés dans 100 cm³ de toluène. On ajoute 16 g 5 de Δ_1 -cyclohexénylmalonate d'éthyle, et on chauffe 1/2 heure pour favoriser la dissolution de K. On ajoute alors 20 g de bromure d'hydno-carpyle et 10 g INa. On chauffe 40 heures à reflux. $E_{0,0} = 240-243^\circ$. Rendement 18 g. Liquide

légèrement jaune, à odeur particulière, insoluble dans l'alcool.

Analyse: C 74,8 H 10,6 Calculé pour $C_{20}H_{26}O_4$ C 75,06 H 10,4

Acide α - Δ_8 -cyclohexénylchaulmoogrique (XIV). On saponifie l'éther précédent, et on chauffe l'acide malonique obtenu sous haut vide. Il se dégage CO_2 et il passe un liquide légèrement jaune, distillant sans décomposition. $E_{D,1} = 237-240^\circ$.

Analyse: C 80,1 H 11,3 Calculé pour $C_{24}H_{30}O_4$ C 80,0 H 11,1

Acide α -cyclohexyldihydrochaulmoogrique (XVI). 7 g de l'acide précédent ont absorbé 900 cm^3 d'hydrogène (quantité calculée = 896 cm^3). Liquide incolore, distillant sans décomposition. $E_D = 245-247^\circ$.

BIBLIOGRAPHIE

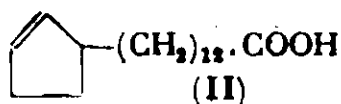
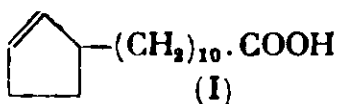
- (1) ANDERSON et CHARGAFF, *J. biol. Chem.*, 1929, **85**, 77.
 - (2) SPIELMAN, *J. biol. Chem.*, 1934, **105**, 87.
 - (3) ADAM, *J. Pharmacol. exper. therap.*, 1932, **45**, 121.
 - (4) ROBINSON, *J. chem. soc.*, 1940, 505.
 - (5) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 1105.
 - (6) EIJKMAN, *Chem. Centralbl.*, 1909, **II**, 2146.
 - (7) ADAMS, *J. Amer. chem. Soc.*, 1926, **48**, 2444; 1927, **49**, 519.
- (Laboratoire de chimie organique. École Polytechnique, Paris.)

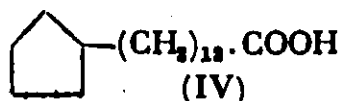
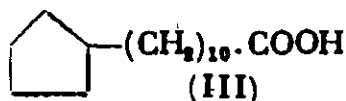
N° 8. — Synthèse de l'hydrohydnocarpophénone et de l'hydrochaulmoogrophénone, par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

(31.7.1941.)

Les auteurs décrivent la méthode de synthèse et les propriétés de cétones aromatiques mixtes d'un type nouveau, dérivées du benzène et des chlorures d'acides hydrohydnocarpique et hydrochaulmoogrique. Les oximes correspondant à ces « phénones » ont également été préparées.

Les recherches de l'école de Roger Adams (1) ont prouvé qu'il est possible de supprimer par hydrogénation catalytique la double liaison existant dans la molécule des acides hydnocarpique (I) et chaulmoogrique (II), sans pour cela faire disparaître leur activité léprocide. Les observations cliniques faites par Hasseltine (2) montrent de plus que les acides hydrohydnocarpique (III) et hydrochaulmoogrique (IV) ainsi obtenus peuvent fort bien servir en thérapeutique humaine.

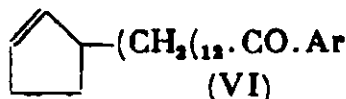
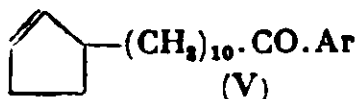




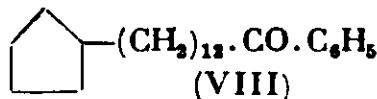
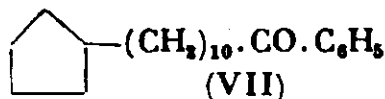
Tout récemment encore (3), nous avons mis en évidence le fait curieux que les substances (III) et (IV) ainsi que certains de leurs dérivés (esters, alcools correspondants) sont absolument dépourvus de toute toxicité, alors que (I) et (II) provoquent chez l'animal d'expérience des lésions et une inhibition surrénaliennes caractéristiques.

Dans ces conditions, il semble intéressant de chercher à développer la chimie des acides hydrohydnocarpique et hydrochaulmoogrique, très peu étudiés jusqu'ici.

Le premier point qui a retenu notre attention en ce sens a été l'action des chlorures de ces acides sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. On sait que l'action de ce dernier catalyseur sur les acides éthyléniques ou leurs dérivés, en présence de carbures aromatiques, consiste en une arylation de la double liaison (4), ce qui rend impossible, *a priori*, l'obtention par la réaction de Friedel et Crafts de cétones du type (V) (hydnocarpophénones) ou (VI) (chaulmoogrophénones) :



Si on enlève la double liaison, on supprime cette difficulté, et, à partir des acides (III) et (IV), nous avons aisément obtenu l'hydrohydnocarpophénone (VII) et l'hydrochaulmoogrophénone (VIII), de la même façon qu'à partir des acides palmitique et stéarique, on a préparé la palmitophénone et la stéarophénone, desquelles nos cétones se rapprochent d'ailleurs beaucoup par leurs propriétés physiques et chimiques. C'est ainsi par exemple, que l'action de l'hydroxylamine nous a fourni l'hydrohydnocar-



pophénone-oxime, et l'hydrochaulmoogrophénone-oxime, dont les propriétés se rapprochent de celles de la stéarophénone-oxime, étudiée jadis par Claus et Häfelin (5).

En ce qui concerne les chlorures d'acides dont nous sommes partis, leur préparation à l'état pur ne présente aucune difficulté, à la différence des chlorures des acides hydnocarpique et chaulmoogrique, qui se décomposent facilement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Acides (I) et (II).

Le fractionnement des esters éthyliques totaux du chaulmoogra ne présente aucune difficulté, et se fait selon la méthode déjà décrite par ailleurs (6).

En une seule distillation, on peut obtenir ainsi avec un rendement de 80 0/0, de l'hydnocarpate ($[\alpha]_D$ moyen : 55 à 56° environ) et du chaulmoograte d'éthyle ($[\alpha]_D$ moyen : 50°3 à 50°6) suffisamment purs, en partant d'une huile d'hydnocarpus wightiana de bonne qualité. (La fraction intermédiaire possède un pouvoir rotatoire variant de 51° à 54°. Les esters sont saponifiés, et les acides libérés cristallisés dans l'alcool, ou mieux, dans l'éther de pétrole.

2° Acides (III) et (IV).

Les acides précédents sont réduits en solution alcoolique selon la méthode catalytique d'Adams, et distillés sous haut vide. L'acide hydrohydnocarpique bout vers 185° sous 0,9 mm. et l'acide hydrochaulmoogrique, à 197°, sous 0,8 mm., ou 205°-207° sous 1 mm. Ce dernier présente alors tout à fait l'aspect de l'acide stéarique, et, comme lui, possède une odeur de bougie très prononcée.

3° Chlorures des acides (III) et (IV).

40 g d'acide hydrohydnocarpique sont dissous dans 100 cm³ de chloroforme sec. On ajoute goutte à goutte 25 g de chlorure de thionyle rectifié sur huile de lin et on chauffe 3 heures au bain-marie. On chasse les produits volatils sous vide, et on distille le résidu : on obtient ainsi 40 g d'un liquide incolore, assez fluide, passant à 163° sous 1,7 mm.

Analyse : Cl 12,9 Calculé pour $C_{11}H_{20}OCl$: Cl 13,0

Le chlorure d'hydrochaulmoogroyle s'obtient, avec des rendements plus faibles, selon la même méthode. $E_1 = 187^\circ$.

(Faible décomposition à la distillation.)

Analyse : Cl 11,5 Calculé pour $C_{11}H_{20}OCl$: Cl 11,8

4° Hydrohydnocarpophénone (VII).

30 g de chlorure d'hydrohydnocarpoyle sont dissous dans 200 cm³ de benzène déthiophéné anhydre, et l'on ajoute, en refroidissant par de la glace, 20 g $AlCl_3$ pulvérisé. Le mélange est abandonné à lui-même pendant 3 semaines, et on décompose comme d'ordinaire. Après évaporation du benzène, le résidu est distillé sous haut vide. La cétone passe à 213-214° sous 0,8 mm. et se solidifie à la glacière en une bouille cristalline. Il reste beaucoup d'acide non combiné qui passe vers 180-200°. On recristallise la cétone deux fois dans l'alcool, après quoi elle se présente sous forme de fines aiguilles blanches peu solubles dans l'alcool froid, très solubles à chaud. F. 51°.

Analyse : C 83,92 H 10,97
Calculé pour $C_{22}H_{40}O$ C 84,07 H 10,88

5° *Hydrohydnocarpophénone-oxime.*

1 g de cétone est dissous dans 30 cm³ d'alcool à 96°, et on ajoute à cette solution 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 5 cm³ d'eau. On fait bouillir, et on ajoute 0,30 g de CO₂K₂ en poudre fine. Après 5 heures d'ébullition à reflux, on ajoute encore 1 g d'hydroxylamine et une pincée de CO₂K₂, et on fait bouillir encore 2 heures. On verse dans l'eau, on laisse à la glacière, et la masse blanche formée est essorée et lavée à l'eau. On cristallise l'oxime dans l'alcool, et l'obtient sous forme d'aiguilles très fines. F. 69-70°.

Analyse: N 4,49 Calculé pour C₂₀H₃₀ON N 4,25.

6° *Hydrochaulmoogrophénone (VIII).*

Se prépare comme pour son homologue inférieur. A la distillation, on recueille la fraction passant au-dessus de 220°, sous 1 mm., et le produit est cristallisé 3 fois dans l'alcool, où il est très peu soluble à froid, soluble à chaud. F. 58°.

Analyse: C 84,25 H 11,27
Calculé pour C₂₀H₃₀O C 84,62 H 11,11

7° *Hydrochaulmoogrophénone-oxime.*

Se prépare comme pour son homologue inférieur. Après recristallisation dans l'alcool, fond à 66°.

Analyse: N 3,72 Calculé pour C₂₀H₃₀ON N 3,92

BIBLIOGRAPHIE.

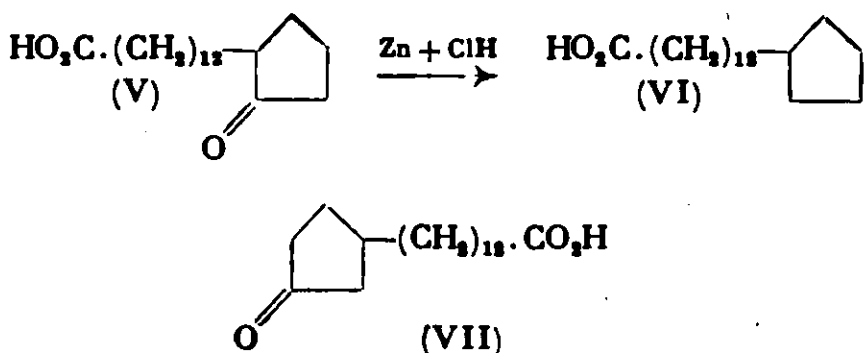
- (1) STANLEY, COLEMAN, GREER, SACKS et ADAMS, *J. of pharmaeol. and exp. therap.*, 1932, **45**, 121.
- (2) HASSELTINE, *U. S. Publ. Health Bul.*, 1924, **141**, 1.
- (3) BUU-HOI et B. RATSIMAMANGA, *C. R. Soc. Biologie*, juillet 1941.
- (4) FOURNEAU et BARANGER, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, **49**, 1161.
- (5) CLAUS et HAFELIN, *J. für prakt. Chem.*, 1896, **54**, 395.
- (6) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. B. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 577.

(Laboratoire de Chimie organique,
École Polytechnique, Paris.)

N° 9. — Nouvelle synthèse totale de l'acide hydrochaulmoogrique, par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

(7.8.1941.)

Les auteurs décrivent les propriétés de l'acide ω -tridécylique, et, comme application de cette étude, font connaître une nouvelle synthèse totale de l'acide hydrochaulmoogrique, plus simple que celle effectuée en 1926 par Adams et Noller.



Il est à remarquer que l'acide (V) est un isomère de l'acide (VII) que Paget a obtenu par hydrogénation d'un acide cétochaulmoogrique isolé de l'huile de chaulmoogra; il ne lui est pas identique, comme le prouve le point de fusion des 2 semicarbazones (8).

PARTIE EXPÉRIEMENTALE.

1° Alcool ω -undécylénique $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Se prépare avec des rendements quantitatifs par réduction de l'undécylénate d'éthyle par le sodium et l'alcool amylique. $E_{20} = 137\text{--}138^\circ$.

2° Chlorure d' ω -undécylényle $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{Cl}$.

Préparé par la méthode de Darzens au chlorure de thionyle et à la diméthylaniline, à partir de l'alcool précédent. $E_{18} = 128^\circ$.

3° Acide ω -tridécylénique $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

110 g de malonate d'éthyle sont dissous dans 400 cm³ de toluène contenant 13,5 g de Na pulvérisé. On ajoute 110 g du chlorure précédent et 50 g de INa anhydre, et on chauffe 24 h. à reflux. L'éther malonique obtenu ($E_1 = 172\text{--}175^\circ$) est saponifié par la potasse alcoolique, et l'acide malonique résultant est décarboxylé par chauffage à la pression ordinaire (réaction vive et rapide); le résidu est distillé : $E_{10} = 184\text{--}186^\circ$; F. 38° ; rendement : 50 g 140 0/0).

4° Acide ω -bromotridécylélique (II).

Dans une solution d'une partie d'acide (I) dans 7 à 8 volumes d'éther de pétrole anhydre ($E:70\text{--}100^\circ$) contenant une trace de peroxyde de benzoyle, on fait barboter BrH sec tout en refroidissant par un mélange de glace et de sel. L'acide bromé précipite, et, bientôt, tout se prend en une masse blanche. On essore, et, après une cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des paillettes blanches nacrées F. 58° , peu solubles dans ce solvant à froid, très solubles à chaud.

5° *Acide ω -iodotridécylique* $\text{I}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}_2\text{H}$.

3 g d'acide bromé dissous dans 20 cm³ d'acétone sont chauffés à reflux pendant 2 heures avec 3 g INa anhydre. Par refroidissement, l'acide iodé cristallise en touffes d'aiguilles qu'on essore, et recristallise dans l'éther de pétrole. Paillettes brillantes. F. 72°5.

Analyse : I 37,10 Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{I}$ I 37,35

6° *ω -bromotridécylate d'éthyle* $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Br}$.

S'obtient par éthérification de l'acide correspondant, au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Liquide incolore, $E_{15}^{20} = 204-206^\circ$.

7° *1.1'.13-tridécaneltricarboxylate d'éthyle* $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_6$.

On dissout 0,4 g de Na, puis 3,5 g de malonate d'éthyle dans 10 g d'alcool absolu, on ajoute 5 g de l'éther bromé précédent, chauffe 20 heures et traite comme d'habitude.

$E_{1,2} = 225-227^\circ$; rendement : 5 g.

8° *Acide 1.1'.13-tridécaneltricarbonique* $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

S'obtient par saponification de l'éther précédent. Cristallise de l'alcool dilué en paillettes brillantes fondant à 149° en perdant CO_2 et en donnant l'acide suivant :

Analyse : C 60,60 H 8,73. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$ C 60,75 H 8,89

9° *Acide 1.13-tridécanedicarbonique* $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}_2\text{H}$.

Ce composé, important pour la chimie des alicyclanones, a déjà été préparé avec Chuit (9) en condensant le malonate d'éthyle sodé avec le 1.11-dibromoundécane. F. 114°.

10° *Ether carbéihoxycétolhydrochaulmoogrique* (IV) $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6$.

8 g de β -cyclopentanone-carbonate d'éthyle sont ajoutés à 100 cm³ de toluène contenant 2 g de K pulvérisé : on chauffe 1 heure au bain-marie, ajoute 10 g INa anhydre et 16 g de bromotridécylate d'éthyle, puis chauffe 40 heures au bain d'huile à reflux.

$E_{1,2} = 240-244^\circ$; rendement : 15 g.

11° *Acide* (V) $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$.

S'obtient par chauffage à reflux de l'éther précédent avec ClH pur pendant 15 heures. Liquide incolore, distillant sans décomposition.

$E_{1,1} = 240-250^\circ$ se solidifiant par refroidissement. F. 61°.

Analyse : C 72,70 H 10,92 Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$ C 72,97 H 10,81

12° Semicarbazone $C_{12}H_{18}O_3N_2$ de l'acide (V).

Se forme immédiatement par mélange d'une solution alcoolique de l'acide cétonique (V) à une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de K dans l'eau. Fins cristaux blancs (de l'alcool) suintant vers 166° et fondant vers 174°.

Analyse: N 11,88 Calculé pour $C_{12}H_{18}O_3N_2$, N 11,89

13° Acide hydrochaulmoogrique (VI).

Se prépare en réduisant l'acide cétonique (V) brut, en solution dans le toluène par le zinc amalgamé et ClH pur selon la technique de Clemmensen modifiée par Martin (10): $E_{0,8} = 197^\circ$. F. 69-70°, après des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole. Le mélange avec un échantillon d'acide hydrochaulmoogrique préparé à partir du chaulmoogra ne provoque pas de dépression du point de fusion (F. 70°).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CHUIT, BOELSING, HAUSSER et MALET, *Helv. Chim. Acta*, 1927, **10**, 113.
- (2) CHUIT et HAUSSER, *Helv. Chim. Acta*, 1929, **12**, 483.
- (3) CAROTHERS et SPANAGEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 655.
- (4) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 249; ZIEGLER, *Liebig's Ann.*, 1934, **512**, 164.
- (5) BUU-HOI et RATSIMAMANGA, *C. B. Soc. Biol.*, juillet 1941.
- (6) ADAMS et NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1080.
- (7) BOKIL et NARGUND, *Chem. Centralbl.*, 1938, **1**, 4612.
- (8) H. PAGET, *J. Chem. Soc.*, 1937, 955.
- (9) CHUIT, *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 264.
- (10) MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1438.

(École Polytechnique, Paris,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 10. — Odeur et constitution chimique dans la série des α -tétralones substituées, par Paul CAGNIANT et BUU-HOI.

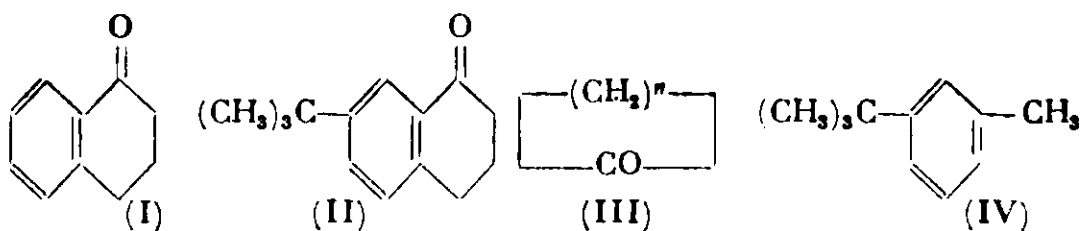
(8.8.1941.)

On décrit les méthodes de synthèse et les propriétés de quelques nouvelles α -tétralones substituées dans le noyau benzénique par des radicaux alcooliques ramifiés. Certaines de ces cétones sont douées d'une odeur musquée agréable, ce qui pose le problème des relations entre la constitution et l'odeur des molécules de tétralones.

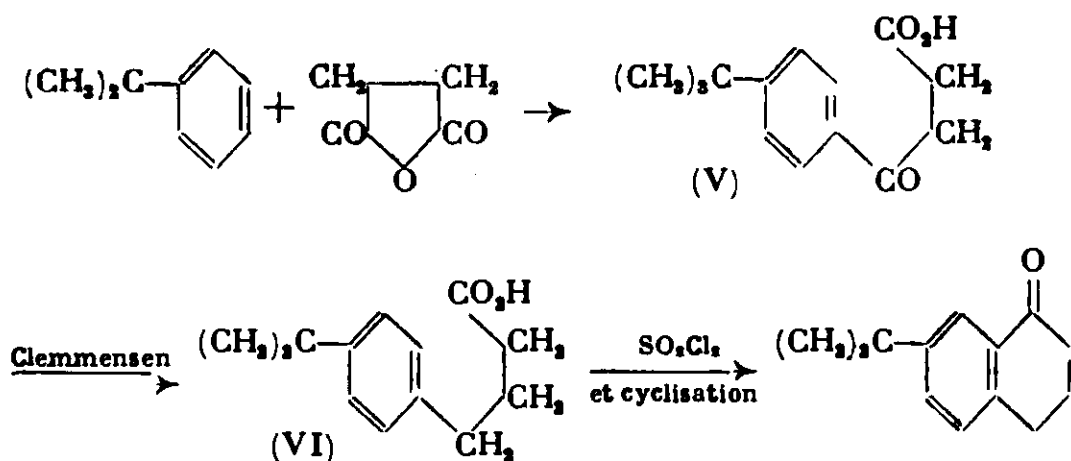
Si l'on examine avec attention d'une part la formule chimique et d'autre part, les propriétés physiologiques de plusieurs séries de substances existant dans la nature ou préparées par voie de

synthèse, on constate l'existence d'une relation certaine entre le poids moléculaire et l'activité physiologique des molécules. On sait par exemple que dans le domaine des acides gras antilépreux synthétiques étudiés par Roger Adams (1), le pouvoir léprocide apparaît avec un certain poids moléculaire donné, augmente avec le nombre des atomes de carbone en passant par un maximum pour 15 à 17 C et s'annule pour une certaine grosseur de la molécule (19 C). Il est alors remarquable que, dans un chapitre tout à fait différent de la Chimie, celui des parfums, on retrouve sensiblement les mêmes rapports. Dans la série des cétones alicycliques étudiées par Ruzicka (2), l'odeur de musc apparaît avec la cyclotridécane, augmente d'intensité en passant par un maximum pour 15 à 17 C, et disparaît pour 19 C (l'exaltone et la civettone employées en parfumerie sont l'une, la cyclopentadécane, l'autre, la cycloheptadécane; la cyclononadécane par contre, a une odeur insignifiante). Dans le même ordre d'idées, Ruzicka a fait la constatation intéressante que l'odeur de bois de cèdre se rencontre non seulement chez la cyclotridécane, mais parfois aussi chez des corps d'architecture chimique tout à fait différente, mais de grandeur moléculaire analogue, comme certains alcools sesquiterpéniques, la tétrahydroionone, etc.

Dès lors, il nous a paru intéressant de chercher à faire apparaître l'odeur de musc dans des molécules relativement simples, en leur faisant subir des modifications convenables au double point de vue de la taille et de la structure. On connaît l'importance particulière du radical *terbutyle* dans la Chimie des muscs nitrés de Baur; d'autre part, pour des raisons d'ordre chimique (facilité d'introduction de substituants, présence d'un anneau alicyclique porteur d'une fonction cétone), nous avons pris comme noyau fondamental celui de l' α -tétralone (I). Nous avons commencé notre travail par la synthèse de la β -Bz-*terbutyl*- α -tétralone (II), contenant 14 atomes de carbone et dont la constitution se rapproche du point de vue formel, à la fois d'une cyclanone (III), et du *méta-terbutyl-toluène* de Baur (IV):

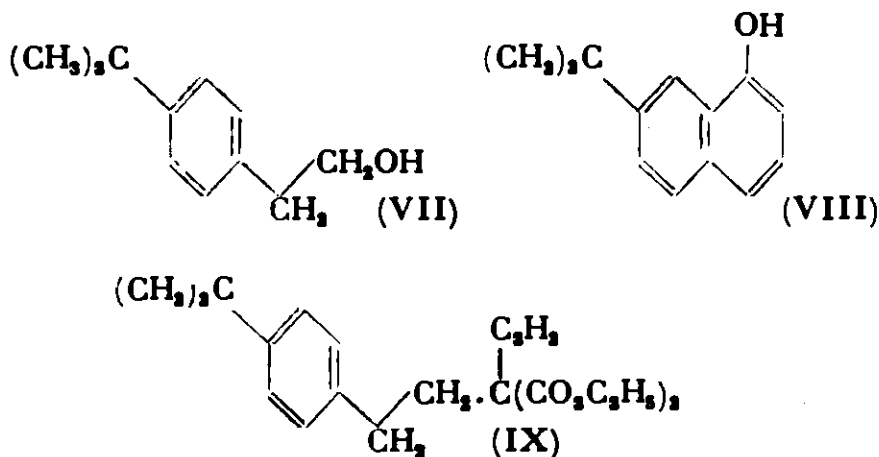


Conformément à nos espérances, cette substance possède en effet une odeur agréable quoique faible, tenant d'une part de celle du musc et d'autre part, de celle de certaines variétés de santal employés en Indochine sous le nom de « trâm ». Deux méthodes de synthèse ont été employées pour préparer ce produit : 1° Condensation de l'anhydride succinique sur le *terbutylbenzène*, réduction de l'acide *p-terbutyl-benzoylpropionique* (V) ainsi obtenu en acide *p-terbutyl-phénylbutyrique* (VI), transformation en chlorure d'acide et cyclisation :

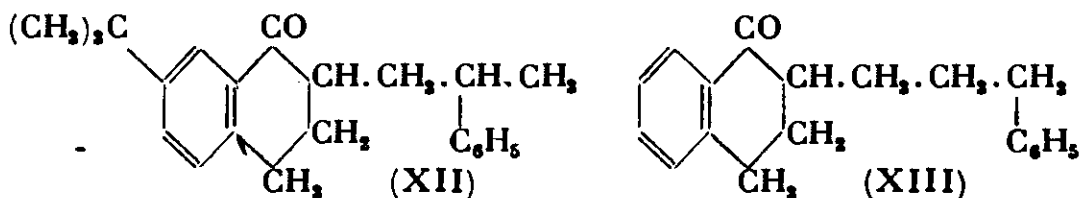
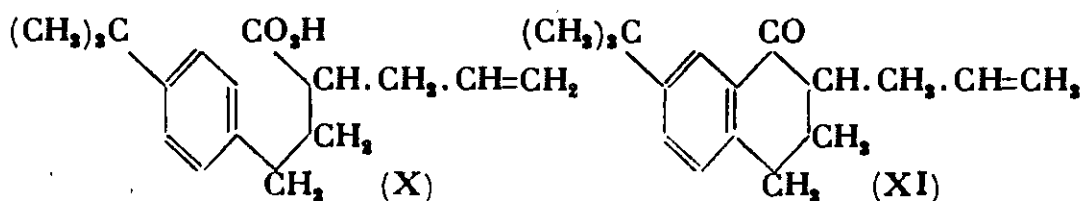


Les 2 premiers stades de cette synthèse ont déjà été effectués par L. Fieser et C. Price (3), qui ont obtenu les acides (V) et (VI).

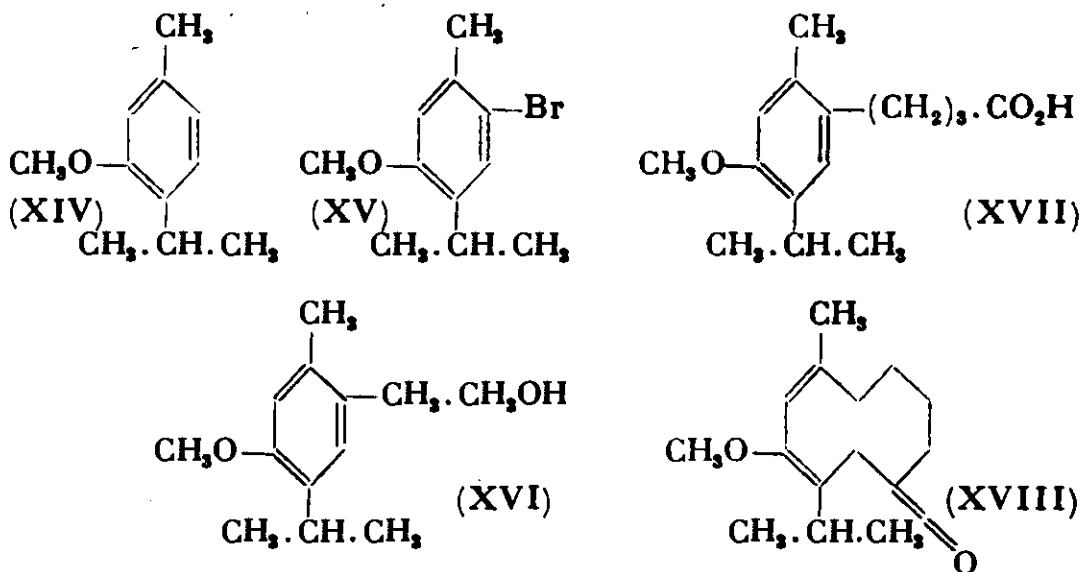
2° A partir du *p*-bromo-terbutylbenzène : on fait réagir sur son magnésien l'oxyde d'éthylène, ce qui donne l'alcool *p*-terbutylphényléthylrique (VII), déjà connu de Tschitschibabine, Elgasine et Lengold (4), qui l'ont préparé par une méthode un peu différente de la nôtre (emploi de la monochlorhydrine du glycol à la place de l'oxyde d'éthylène), avec des rendements moins bons (30 0/0 au lieu de 60 0/0). Cet alcool est transformé en bromure, lequel subit une synthèse malonique; on aboutit ainsi à l'acide *p*-terbutylphénylbutyrique.



La tétralone (II) donne assez difficilement une semicarbazone, et peut être déshydrogénée par le sélénium en 7-terbutyl- α -naphtol (VIII). Le bromure de l'alcool (VII) a été également condensé avec le phénylmalonate d'éthyle, mais le phényl-*p*-terbutylphényléthyl-malonate d'éthyle (IX) ainsi obtenu n'a pu être saponifié. Il a été condensé en outre avec l'allylmalonate d'éthyle, mais le chlorure de l'acide allyl-*p*-terbutylphénylbutyrique (X) ainsi obtenu, traité par le chlorure d'aluminium en solution benzénique, a donné non la cétone (XI) cherchée, mais un mélange des 2 cétones phénylées isomères (XII) et (XIII) correspondant à l'arylation de la double liaison allylique :



En vue d'étudier l'influence de la substitution $-OCH_3$ sur l'odeur, nous avons appliqué la seconde méthode de synthèse à l'éther oxyde méthylique (XIV) du thymol; à partir du dérivé bromé (XV) de ce corps, on obtient l'alcool (XVI), dont le bromure donne, par une synthèse malonique, l'acide (XVII), qui est cyclisé en 1-méthyl-3-méthoxy-4-isopropyl-8-tétralone (XVIII). Cette cétone possède une odeur agréable et persistante de « trâm » indochinois; par contre, l'arrière-odeur de musc est ici moins discernable que chez la β -Bz-terbutyl- α -tétralone. La synthèse d'autres tétralones odorantes est en cours.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide *p*-terbutyl-benzoylpropionique (V).

L'anhydride succinique est condensé avec le terbutylbenzène en milieu sulfocarbonique. On cristallise dans l'acide acétique dilué. F. 121°.

Réduction de (V) par la méthode de Clemmensen.

On a suivi le mode opératoire général indiqué par Martin (5.) L'acide *p*-terbutyl-phénylbutyrique fond à 59°; $E_{1,1} = 158-162^\circ$.

Alcool p-terbutyl-phényléthylque (VII).

En employant l'oxyde d'éthylène à la place de la monochlorhydrine du glycol dans la méthode de Tschitschibabine, nous avons obtenu des rendements 2 fois plus élevés. $E_{15} = 150-160^\circ$.

Phényluréthane de l'alcool (VII).

2 g de l'alcool précédent sont mélangés à 2 g d'isocyanate de phényle. Après une nuit de contact en vase clos, les aiguilles qui se sont formées sont essorées, lavées au benzène et recristallisées dans l'alcool, où elles sont assez solubles. F. 79° .

Analyse: N 4,98 Calculé pour $C_{11}H_{15}O_2N$ N 4,71

Bromure de p-terbutyl-phényléthyle.

40 g de PBr_3 sont additionnés à une solution refroidie de 60 g de l'alcool (VII) dans 100 cm³ $CHCl_3$ anhydre. On laisse une nuit, et chauffe 3 heures au bain-marie à 60° . On verse sur la glace, lave à la soude à 3 0/0 5 fois, puis à l'eau, sèche, chasse le solvant et distille. On obtient 60 gr. de bromure, d'odeur agréable, non lacrymogène, solide à température ordinaire. $E_{14} = 147-150^\circ$; F. 33° .

Analyse: Br 32,8 Calculé pour $C_{11}H_{17}Br$ Br 33,2

Condensation du bromure précédent avec l'éther malonique.

40 g de bromure sont condensés avec le malonate d'éthyle sodé dans le benzène anhydre (5 heures de chauffage à reflux). Le rendement est seulement de 50 0/0, car il se forme beaucoup d'éther disubstitué. $E_{15} = 200-210^\circ$. Par saponification et distillation, on obtient un acide p-terbutyl-phénylbutyrique (VI) identique à celui préparé selon Fieser et Price.

 β -Bz-terbutyl- α -tétralone (II).

26 g d'acide (VI) sont chauffés avec 20 g $SOCl_2$ au bain-marie et l'excès de $SOCl_2$ est évaporé dans le vide: on dilue avec 100 cm³ de benzène, refroidit à 0° , et ajoute petit à petit 25 g $AlCl_3$ pulvérisé. On laisse 24 heures à température ordinaire, puis on fait le vide pendant 1 heure et décompose comme d'habitude.

A la distillation, il passe la cétone pure, qui cristallise aussitôt. $E_{0,9} = 130-133^\circ$ — F. 100° (après cristallisation dans l'alcool). Le rendement est de 17 gr.

Analyse: C 83,12 H 9,07 Calculé pour $C_{18}H_{16}O$ C 83,17 H 8,91

Semicarbazone de (II):

On fait un mélange de 2 g de cétone, 1 g de chlorhydrate de semicarbazide, 5 cm³ d'une solution saturée d'acétate de Na

et 50 cm³ d'alcool. On laisse à froid pendant 24 heures et les cristaux qui se sont déposés sont lavés et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool. F. 193-195°.

Analyse : N 16,42 : Calculé pour C₁₁H₁₁ON, N 16,21

7-terbutyl- α -naphthol (VIII).

10 g de tétralone (II) sont chauffés avec 4 g de sélénium en poudre pendant 15 heures à 330°. Le résidu est dissous dans CHCl₃, on filtre, et le filtrat est épuisé par CO₂Na₂ à 10 0/0 pour enlever SeH₂, puis avec la soude à 10 0/0. Les liqueurs d'extraction sodique sont filtrées, et additionnées de ClH jusqu'à commencement de trouble persistant. On filtre à nouveau pour enlever les résines abondantes, et précipite le naphthol (VIII) par ClH. On obtient ainsi des aiguilles incolores, très oxydables à l'air, de forte odeur phénolique, se ramollissant vers 70-80° mais que nous n'avons pu recristalliser pour l'analyse. Toutefois, la constitution (VIII) de ce corps ne fait aucun doute, car la solution alcoolique donne avec FeCl₃ un trouble laiteux virant très vite au violet, avec dépôt de flocons de la même couleur (réaction caractéristique des α -naphthols).

Condensation du bromure de p-terbutyl-phényléthyle avec l'éther allylmalonique.

27 g d'allylmalonate d'éthyle sont ajoutés à 3 g de Na pulvérisé dans 100 cm³ de toluène. Quand tout Na a disparu, on ajoute 32 g du bromure, et chauffe à reflux au bain d'huile pendant 10 h. On traite ensuite comme d'habitude. L'éther malonique cherché (27 g) est un liquide très visqueux incolore, presque inodore. E₂₀ = 225-230°. Il a été saponifié par 3 heures de chauffage avec KOH alcoolique en acide p-terbutylphényléthyl-allyl-malonique C₁₈H₂₄O₄. Ce dernier corps se présente sous forme de cristaux F. 163° (alcool), se décomposant vivement au point de fusion en donnant :

L'acide p-terbutylphényl-allyl-butyrique (X).

C'est un liquide très visqueux. E_{0,8} = 177-180°.

Analyse : C 78,10 H 9,05 Calculé pour C₁₇H₂₄O₂ C 78,46 H 9,23

Cyclisation de l'acide (X).

La cyclisation du chlorure de l'acide (X) dans le benzène en présence d'AlCl₃ a donné un mélange liquide des 2 cétones arylées (XII) et (XIII) que nous n'avons pu séparer. Ce mélange est dépourvu d'odeur défini.

Phényl-p-terbutylphényléthyl-malonate d'éthyle (IX).

Se prépare à partir de 38 g de phénylmalonate d'éthyle, 4,6 g de Na pulvérisé dans le toluène et 40 g de bromure de *p*-terbutylphényléthyle. On chauffe au reflux pendant 15 heures et obtient 30 g d'un liquide incolore, très visqueux $E_{D,20} = 207^\circ$. Ce corps n'a pu être saponifié par KOH alcoolique, même après plusieurs jours de chauffage.

1-méthyl-3-méthoxy-4-isopropyl-6-bromobenzène (XV).

A déjà été décrit par Courtot (6). Nous l'avons préparé de la manière suivante: 190 g d'éther-oxyde méthylique du thymol sont dissous dans 250 g d'acide acétique glacial refroidi à 0° . On ajoute goutte à goutte 195 g de brome; on verse dans l'eau le produit de la réaction, décante la couche huileuse, reprend par l'éther, lave à la soude diluée, puis à l'eau. On évapore l'éther, et, par distillation, on a 240 g de produit. $E_{18} = 150-154^\circ$.

Alcool-2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phényléthylique (XVI).

Le magnésien du dérivé bromé précédent a déjà été préparé par Courtot, qui l'a traité par CO_2 . Nous avons fait agir sur ce magnésien l'oxyde d'éthylène: 220 g de dérivé bromé sont dissous dans 500 cm^3 d'éther anhydre, et on verse goutte à goutte ce mélange sur 22 g de Mg activé par quelques cm^3 de bromure d'éthyle. La réaction est normale, et dure 5 heures. On chauffe encore 1 heure puis refroidit par un mélange glace + sel, et ajoute 50 g d'oxyde d'éthylène dissous dans 50 g d'éther: il se produit une réaction violente durant 2 h. 1/2. On laisse reposer 2 heures, chasse l'éther au bain-marie pendant 2 heures, et décompose par la glace chlorhydrique; on traite comme d'habitude. On obtient un liquide incolore.

$E_{16}^{17} = 175-180^\circ$; rendement: 80 g.

Analyse: C 74,88 H 9,80 Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ C 75,00 H 9,61

Phényluréthane de l'alcool (XVI).

2 g d'alcool et 2 g d'isocyanate de phényle sont mélangés. En remuant, tout se prend en masse. On traite comme d'habitude. Aiguilles soyeuses F. 110° (recristallisées 2 fois dans l'alcool).

Analyse: N 4,35 Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2$ N N 4,28

Bromure de l'alcool (XVI).

80 g d'alcool (XVI) dissous dans 200 cm^3 de CHCl_3 sec à -5° sont additionnés goutte à goutte de 60 g PBr_3 . On laisse une nuit, puis chauffe 3 heures à 50° . On décompose par la glace, lave avec CO_2Na_2 à 10 0/0, puis avec NaOH à 2 0/0, sèche, évapore le solvant,

et distille. On obtient un liquide incolore $E_{16} = 170-172^\circ$ se solidifiant à température ordinaire. Par cristallisation dans l'alcool, on a des paillettes fondant à 50° .

Analyse : Br 30,0 Calculé pour $C_{10}H_{10}OBr$ Br 29,5

Condensation du bromure précédent avec le malonate d'éthyle :

On dissout 45 g d'éther malonique dans 90 g d'alcool absolu contenant 5 g de sodium. On ajoute à cette solution 60 g de bromure, et chauffe à reflux 5 heures au bain-marie. On traite comme d'habitude. Le malonate substitué est une huile visqueuse incolore, $E_{0,8} = 185-187^\circ$. Par saponification, on obtient l'acide malonique correspondant $C_{16}H_{22}O_5$, qui, cristallisé dans le benzène se présente sous la forme d'aiguilles incolores, fondant à 164° en se décomposant pour donner :

l'acide-2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phénylbutyrique (XVII).

C'est un liquide visqueux incolore, $E_{0,9} = 180^\circ$, qui se prend difficilement en masse. Après cristallisation dans l'alcool dilué, le produit fond à 60° .

Analyse : C 71,80 H 9,12 Calculé pour $C_{28}H_{38}O_5$ C 72 H 8,8

Cyclisation de l'acide (XVII) en (XVIII).

On fait le chlorure d'acide à partir de 35 g de (XVII) dissous dans 50 cm³ de C_6H_6 et 20 g $SOCl_2$. On chauffe 2 heures à 70° , chasse C_6H_6 et $SOCl_2$ dans le vide, dilué le résidu avec 100 cm³ C_6H_6 déthiophéné, refroidit à 0° , et ajoute peu à peu 20 g $AlCl_3$. On laisse une nuit, puis fait le vide. La masse noire obtenue est versée sur la glace chlorhydrique. On traite comme d'habitude, et on distille. La tétralone (XVIII) passe à $172-175^\circ$ sous 1,1 mm et se solidifie par refroidissement.

Recristallisé dans l'alcool, fond avec ramollissement préalable à 87° , en dégageant son odeur caractéristique.

Analyse : C 77,41 H 9,11 Calculé pour $C_{18}H_{14}O_2$ C 77,25 H 9,01

Semicarbazone de (XVIII).

Se forme assez difficilement. Aiguilles incolores, brillantes, peu solubles dans l'alcool. F. 163° .

Analyse : N 14,77 Calculé pour $C_{18}H_{14}O_2N_2$ N 14,48

Réduction de (XVIII) selon la méthode de Clemmensen.

10 g de cétone sont chauffés à reflux 15 heures avec 30 cm³ de toluène, 40 g de Zn amalgamé et 100 cm³ HCl à 70 0/0. On décante la couche toluénique, lave avec CO_2Na_2 en solution diluée, sèche, évapore le toluène, et distille le résidu. On obtient ainsi un liquide incolore, sans odeur caractéristique $E_{18,19} = 170-180^\circ$. C'est la 1-méthyl-3-méthoxy-4-isopropyltétraline cherchée.

Analyse : C 81,80 H 10,76 Calculé pour $C_{22}H_{28}O$ C 82,2 H 10,5

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. ADAMS et collab., *J. of pharmacol. and exp. therap.*, 1932, **45**, 121.
- (2) L. RUZICKA, *Bull. Soc. Chim.*, 1928 (Conférences).
- (3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1841.
- (4) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1928, **48-44**, 241.
- (5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1438.
- (6) *Ann. Phys. et Chim.* (9), 1915, **4**, 48.

(Laboratoires de chimie organique de la Sorbonne
et de l'École Polytechnique, Paris.)

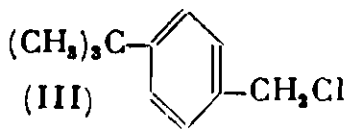
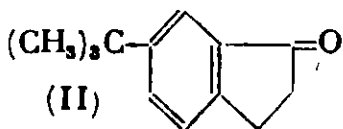
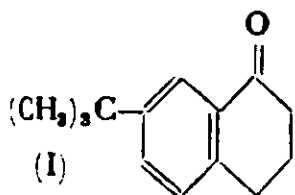
N° 11. — Sur la p-terbutyl- α -hydrindone,
par Paul CAGNIANT et BUU-HOI.

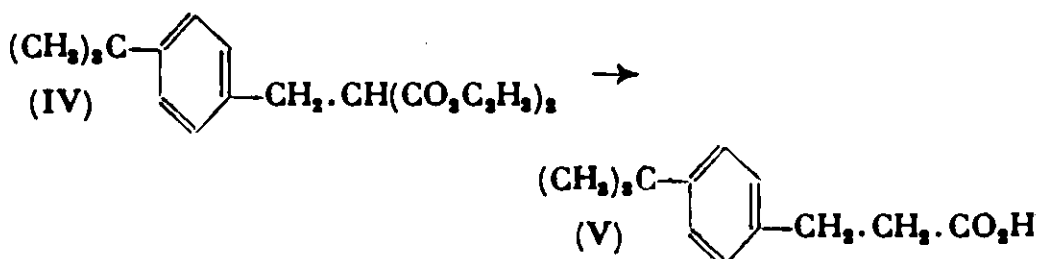
(17.8.1941.)

On décrit la méthode de synthèse et les propriétés de cette cétone non connue jusqu'ici.

Nous avons eu récemment l'occasion (1) de faire connaître des -tétralones possédant diverses substitutions sur le noyau benzénique, et douées d'odeurs agréables. Nous avons cru devoir rattacher cette propriété organoleptique intéressante au fait que ces cétones possèdent à la fois une structure et un poids moléculaires analogues à ceux des alicyclanones à odeur de musc découvertes par Ruzicka. Nous avons également fait ressortir le fait que, tout comme en ce qui concerne d'autres propriétés physiologiques (chez certaines classes de composés, comme par exemple les acides gras antilépreux) le facteur « odeur » semble être une fonction compliquée dont la grandeur moléculaire constitue une des variables principales, l'influence des fonctions chimiques présentes étant souvent d'importance tout à fait secondaire (par exemple, chez les cyclanones à odeur de musc, on peut remplacer la fonction cétone CO par une fonction imide NH, tout en conservant l'odeur).

S'il en est ainsi, il est possible de prévoir qu'en passant de la β -Bz-terbutyl- α -tétralone (I) que nous avons déjà décrite, et qui possède une odeur ayant une certaine analogie avec celle du musc, à la p-terbutyl- α -hydrindone (II), qui possède un chaînon CH₂,





en moins dans l'anneau alicyclique, cette odeur doit s'atténuer beaucoup, sinon disparaître tout à fait. Cette hydrindone n'étant pas encore connue, nous en avons fait la synthèse à partir du dérivé *p*-chlorométhylénique (III) du *ter*-butylbenzène qui a été soumis à une synthèse malonique, fournissant l'acide *p*-*ter*-butylphénylpropionique (V). Le chlorure de cet acide a été cyclisé enfin par AlCl_3 en la cétone (II).

En fait, cette cétone ne possède aucune odeur distincte rappelant celle de son homologue supérieur (I), et à ce point de vue, elle se rapproche plutôt de l' α -hydrindone. Signalons en outre une inversion curieuse de propriétés physiques dans cette série : l' α -hydrindone est solide à température ordinaire alors que son dérivé *p*-*ter*-butylé est liquide; c'est le contraire chez les α -tétralones correspondantes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

p-Chlorométhyl-*ter*-butylbenzène (III).

A été préparé selon Darzens et A. Lévy (2) d'après la méthode de L. Bert (3), à partir du *ter*-butylbenzène.

Ether p-terbutyl-benzylmalonique (IV).

4,6 g de sodium sont dissous dans 60 g d'alcool absolu, puis on ajoute 38 g de malonate d'éthyle, et finalement 35 g du dérivé chloré précédent. On chauffe 5 heures au bain-marie et traite comme d'habitude. $E_{18}^{18} = 199\text{--}203^\circ$.

Analyse : C 70,10 H 8,65 Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ C 70,59 H 8,49

Acide p-terbutylbenzyl-malonique.

S'obtient par saponification de l'éther malonique au moyen de potasse alcoolique. Très difficile à cristalliser (dans l'alcool très dilué), il fond en se décomposant vers $165\text{--}170^\circ$ en donnant :

l'Acide p-terbutyl-phénylpropionique (V).

Ce sont des cristaux incolores, d'odeur agréable, fondant vers 113° après recristallisation dans l'alcool, où ils sont très solubles.

Analyse : C 50,77 H 6,10 Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ C 50,98 H 5,88

p-Terbutyl- α -hydrindone (II).

L'acide précédent est transformé en chlorure par SOCl_2 et cyclisé par AlCl_3 en milieu benzénique, selon la technique habituelle. On obtient une cétone liquide, incolore. $E = 142-144^\circ$, d'odeur aromatique indéfinie rappelant celle de l' α -hydrindone.

Analyse : C 82,32 H 9,37 Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}$ C 82,54 H 9,0

Semicarbazone de (II).

Se forme très facilement, et cristallisé plusieurs fois dans l'alcool, se présente sous forme d'une poudre cristalline incolore, fondant avec décomposition vers $218-220^\circ$.

Analyse : N 16,68 Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_2$ N 17,07

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Paul CAGNIANT et BUU-HOI, *Bull. Soc. Chim.* (à paraître).
- (2) *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **199**, 1426.
- (3) L. BERT, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, **37**, 1252.

(Laboratoires de Chimie organique de la Sorbonne
et de l'École Polytechnique, Paris.)

N° 12. — Dosage du vanadium chez les végétaux.
I. Recherches spectrographiques ;
 par M. Didier BERTRAND.

(11.7.1941.)

La méthode de l'arc entre charbons très sensible n'est pas applicable à la recherche du vanadium dans les cendres de végétaux, parce que non seulement tous les charbons contiennent de ce métal, mais encore les raies de celui-ci sont renforcées considérablement lorsqu'on analyse des sels alcalins. La méthode des sels fondus de Grammont ne présente pas cet inconvénient et est suffisamment sensible, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ du poids de cendre.

Le problème analytique posé consistait à trouver une méthode caractéristique, très sensible permettant de retrouver du vanadium à de très faibles concentrations, dans un mélange salin complexe. Dans le but de contrôler la méthode chimique, je me suis adressé à l'analyse spectrale, qui semblait d'autant plus indiquée que la majorité des auteurs ayant signalé le vanadium chez les végétaux l'ont utilisée.

Parmi les méthodes employées, deux sont d'un emploi particulièrement commode : l'arc entre charbons et l'étincelle avec la méthode des sels fondus.

Méthode à l'arc. — Bardet (1) indique : « Parmi les 650 raies que donne cet élément dans la région étudiée, 3 seulement sont à signaler, qui forment un groupe extrêmement caractéristique et sensible. Ce sont 3.183,5-3.184,1-3.185,5. Elles apparaissent bien avant le reste du spectre ». Le *Handbook of Chemistry and Physics*, édité par le *Bureau of Standards* américain, donne des longueurs d'ondes légèrement différentes : 3.183,415-3.183,95-3.185,406. La seule raie voisine gênante des éléments communs est la raie 3.181,3 du calcium qui est très abondant chez les végétaux et qui peut donner un halo gênant quand il s'agit de traces de vanadium. A ces raies, le *Handbook of Chemistry and Physics* ajoute comme raies ultimes 3.184,00-3.093,13-3.102,30-3.110,71-3.118,38-3.125,29. Enfin, on peut ajouter 4.342,88-4.379,24-4.384,73-4.389,93-4.395,24, qui sont des raies fortes. Les raies gênantes des éléments communs étant : 3.092,85 de l'aluminium qui est très fort est qui est une ultime, 3.093,05 du magnésium, qui est également très forte, 3.094 du cuivre, 3.099,97 du fer, très forte, 3.105,88 du nickel, assez forte, 3.108,6 du calcium, assez forte, 3.126,1 du cuivre assez forte.

En utilisant un spectrographe Féry grand modèle et des plaques orthochromatiques Guillemot, ou des films positifs Gevaert, toutes ces raies du vanadium sont visibles dans les charbons les plus purs que j'ai pu trouver, ceci en utilisant un arc de 8 ampères sous 110 volts et 20 secondes de pose. Pensant tout d'abord que le vanadium dont les raies étaient juste visibles, provenait soit des forêts utilisés pour préparer un trou dans le charbon positif, soit de la meule qui avait servi à tailler ces charbons, j'ai fait des spectres de ces charbons en prenant directement les bouts qui m'ont été livrés par les maisons commerciales. En outre, avant de faire les spectres, les charbons sont nettoyés sur toute leur longueur, pendant 3 minutes, par un arc de 25 ampères sous 110 volts. Pour que les morceaux utilisés soient portés à très haute température, ceux-ci qui ont environ 3 cm. de long, sont pincés entre deux charbons de coke dur. On constate alors que les charbons d'arc qui sont faits de graphite très tendre sont portés au blanc éblouissant. On observe alors toujours la présence des raies du vanadium dans les charbons.

Certains auteurs dont Bardet, recommandent de traiter les charbons par l'acide chlorhydrique concentré; ce procédé se révèle inefficace pour le vanadium. Ces deux résultats ne sont pas surprenants, quand on sait que les charbons d'arc les plus purs ont déjà subi ce traitement d'une façon prolongée avant d'être vendus et en utilisant non pas 25 ampères mais 300, ce qui explique très bien que les charbons de faible diamètre soient plus purs que ceux de gros diamètre. Si, comme le signalent divers auteurs, avant d'utiliser les charbons, on met dans le cratère positif un cristal de chlorure de sodium et qu'on fasse jaillir l'arc jusqu'à disparition du sodium, on constate en prenant une série de clichés, que les raies du vanadium sont considérablement renforcées. Ce phénomène a lieu avec d'autres sels purs, le carbonate de sodium par exemple. On serait tenté de conclure que des sels contenaient

du vanadium, mais l'expérience suivante a prouvé qu'il n'en n'est rien ou que tout au moins le renforcement des raies du vanadium déjà existant dans les charbons ne provient pas des sels ajoutés. Soit la série de clichés suivants :

Charbons seuls;

Charbons + 200 gamma de vandium (sous forme de vanadate d'ammonium);

Charbons + quelques milligrammes de ClNa « pur ».

Les conditions d'excitation et de temps de pose étant aussi identiques que possible pour ces différents spectres qui sont photographiés sur une même plaque. A l'examen, les raies du vanadium sont beaucoup plus intenses pour le ClNa que pour le vanadate d'ammonium. Si l'on fait la réaction à l'eau oxygénée, telle que nous la verrons plus loin, on constate que les 200 gamma de vanadium donnent une forte coloration, alors qu'une quantité de ClNa équivalente à celle utilisée pour faire le spectre ne donne rien, et que la même quantité de ClNa plus 200 gamma de V donnent une coloration qui, apparemment, est identique à celle obtenue avec le vanadate seul.

On peut noter qu'un phénomène analogue se passe pour le bore toujours présent à l'état de traces dans les charbons d'arc.

Une étude plus approfondie de ce phénomène sortant du cadre que je m'étais proposé, je n'ai pas poursuivi les recherches dans ce sens, mais il est vraisemblable que le vanadium comme le bore se trouve dans les charbons à l'état de carbure, très peu volatil.

Étant donné ce fait, il est permis de penser que les auteurs ayant recherché le vandium par la méthode spectrale, en utilisant l'arc entre charbons directement avec les cendres des végétaux ou des animaux, ont commis une erreur en pensant que des matériaux contenaient assez de vanadium pour qu'ils puissent le trouver dans ces conditions. Ces auteurs ont utilisé, pour déceler le vanadium, une ou plusieurs raies ultimes, et tous ceux qui donnent quelques détails considèrent le vanadium comme présent, par le simple fait que ces raies sont renforcées.

Deux d'entre eux travaillant ensemble, Konishi et Tsuge (2) ont recherché quel était le minimum dicelable dans ces conditions, sous forme de chlorure et donnent dans leur mémoire :

Pour les raies	Concentration du V avec 0,1 cm ² d'une solution de chlorure
3.102,3	0,0001 0/0
3.118,4	0,0002 0/0
3.184	0,0005 0/0

Toutefois comme les échantillons analysés sont introduits sous forme de cendres, qui sont toujours alcalines, ces auteurs ont commis la même erreur.

Méthode des sels fondus. — Devant la difficulté rencontrée pour me procurer des charbons ne contenant pas de V, j'ai renoncé à la méthode de l'arc pour étudier celle des sels fondus de Gram-

mont. Celle-ci a été décrite par son auteur avec beaucoup de détails dans la *Revue de métallurgie* (3).

La cuillère de platine que j'ai utilisé avait 8 mm. de profondeur et 15 mm. de diamètre. Le dispositif d'étincelle donnait 4.000 volts avec un condensateur de 5/1000° de microfar. et une self donnant une longueur d'onde d'oscillation de 450 m. J'ai employé comme dissolvant, le carbonate acide de Na au lieu du mélange équimoléculaire de carbonate neutre de Na et de carbonate neutre de K (ou bien de carbonate neutre de Li soit seul, soit avec le sel de Na), parce que ce composé se trouve dans le commerce plus pur en ce qui concerne le V que les autres carbonates. Tous contiennent du V en faibles traces, mais l'addition d'autres sels ne donne pas lieu au même phénomène que celui existant pour les charbons d'arc.

En opérant avec les appareils dont je disposais et avec des poses de 3', il est encore possible de déceler 1 gamma de V ajouté à 600 mg de carbonate acide de Na. Mais même pour 100 gamma de V, les raies restent très faibles. Comme il y a du vanadium dans le carbonate, on ne peut utiliser pour une détermination correcte que les raies les plus sensibles ne donnant rien directement avec le carbonate c'est-à-dire 4.379,24-4.395,24-4.400,59-4.408,52, qui sont des raies fortes du spectre d'étincelle. Cette conclusion est en parfait accord avec une note de Grammont (4). Cet auteur signale déjà avoir trouvé du vanadium dans le carbonate, mais la sensibilité limite qu'il indique n'est que de 1/100.000°. La sensibilité de la méthode est certainement bien plus grande puisque d'après l'analyse chimique faite que nous le verrons dans un autre mémoire, il y avait moins de 1 gamma de V dans 5 grammes de carbonate employé.

Application. — Nous n'en donnerons qu'un seul exemple : les cendres de 10 g de graines de haricots (soit 361 mg) furent fondues avec 600 mg de carbonate acide de Na. En appliquant la méthode (des spectres de comparaison de Grammont avec la raie 4.408,52 seule visible pour moins de 50 gamma de V, en dehors des raies dues au carbonate) on pouvait estimer à 1-2 gamma le V des 10 g de haricots. L'analyse chimique faite ultérieurement a donné 1,99 gamma pour 10 g de ces graines, donc en très bon accord. Ne disposant pas alors de microphotomètre et ayant trouvé depuis une méthode chimique plus sensible, nous n'avons pas poursuivi cette recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BARDET, *Atlas des spectres d'arc*. Doin, Paris, 1926.
- (2) KONISHI et TSUGE, *J. agr. Chem. Soc.*, Japan, 1933, **9**, 510.
- (3) GRAMONT, *Revue de Métallurgie*, 19^e année, n° 2, février 1922.
- (4) GRAMMONT, *C. R. Ac. Sc.*, 1922, **175**, 1129.

N° 13. — Dosage du vanadium chez les végétaux. II. Emploi de la réaction à l'eau oxygénée ; par M. D. BERTRAND.

(11.7.1941.)

La réaction à l'eau oxygénée est assez sensible pour pouvoir, en utilisant un colorimètre à cellules photoélectriques, doser jusqu'à la quantité minima de 3 gamma de vanadium. Mais par suite de la présence générale du titane chez les végétaux, il faut opérer en présence de fluorure de sodium; on ne peut pas doser alors moins de 5 gamma de vanadium. L'étude de la courbe d'absorption montre que les circonstances les plus favorables sont vers 4.500 Å ou vers 3.900 Å.

Par suite de son grand intérêt dans l'industrie métallurgique, le vanadium a fait l'objet de nombreuses études analytiques en vue de sa détermination quantitative. Dans le cas qui nous intéresse, les quantités finales de métal à doser sont tout au plus de l'ordre de quelques dizaines de gamma et de toutes les méthodes actuellement étudiées, seules les méthodes colorimétriques semblent présenter suffisamment de sensibilité, tout en gardant une certaine spécificité.

C'est Bareswill (1) qui, en 1847, signala le premier, la coloration rouge sang que donne le vanadate d'ammoniaque avec l'eau oxygénée. Werther (2), en 1861, dit que la présence d'éther accroît la sensibilité de la réaction, mais il s'agit probablement là de la réaction étudiée ultérieurement par Matignon (3). La limite inférieure donnée par Werther est de 1/84.000 de V_2O_5 . Il faut attendre 1900 pour que Maillard (4) propose l'emploi de cette méthode au dosage du vanadium, qui n'est recherché par cet auteur que jusqu'à la dilution de 1/10.000 en acide vanadique. Puis Slawik (5) la propose à nouveau en 1910. Misson (6), en 1922, l'applique au dosage du vanadium dans les aciers et donne comme limite inférieure d'application 200 gamma de V. Meyer et A. Pawletta (7), en 1926, firent une étude de cette réaction et indiquent dans leur mémoire qu'en utilisant une solution 15-20 0/0 d'acide sulfurique et seulement une ou quelques gouttes d'eau oxygénée à 3 0/0, il est encore possible de doser le vanadium à la concentration de 1/160.000 de V_2O_5 . Moser et Brandl (8), en 1928, tout en donnant une limite inférieure de 1/600.000 de V, disent qu'en présence de titane, il faut ajouter l'acide fluorhydrique. Lukas et Jilek (9), l'année suivante, pour doser le vanadium par l'eau oxygénée en présence de molybdène et de tungstène, si ceux-ci ne sont pas présent à trop forte concentration, ajoutent une solution d'acides borique et oxalique, jusqu'à acidité, à une solution alcaline contenant le vanadium, puis de l'eau oxygénée à 30 0/0 et disent que ce procédé est aussi sensible que celui de Meyer et Pawletta. On peut encore citer les applications qui ont été faites pour le dosage du vanadium dans les aciers par Rousseau (10), en 1930, Tihamer (11) en 1931, qui signalent qu'avec

1 0/0 d'eau oxygénée à 3 0/0, il n'y a pas de variation de coloration si la concentration de l'acide est comprise entre 5 et 10 0/0. Pinsl (12) en 1937, qui utilise un photomètre, pour arriver au travail de E. R. Wright et M. G. Mellon (13), la même année. Ces deux auteurs, toujours en vue du dosage dans les aciers, ont fait une étude spectrophotométrique de la réaction. D'après eux la concentration en acide doit être de 0,6 N à 6 N sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, en eau oxygénée à 3 0/0 de 0,2 à 3 cm³ pour 100 cm³ de la solution si l'eau oxygénée est plus concentrée, il faut avoir au moins une concentration en acide de 1,5 N. La stabilité serait de deux jours. Ces auteurs donnent la courbe d'absorption entre 4.000 et 7.000 Å. Leur courbe possède un maximum d'absorption vers 4.500 Å. Le minimum de vanadium ainsi décelable (qui n'est pas indiqué par les auteurs) semble être de l'ordre de 20 gamma dans 100 cm³, en utilisant une cellule de 5 cm. de long. L'étude des ions perturbateurs a été faite; en particulier 50 gamma de titane dans 100 cm³ gênent déjà le dosage.

Ce court exposé, montre ce que l'on peut attendre de cette réaction. Auger (14), en 1921, dans un travail qui ne semble pas avoir été connu des auteurs, ayant utilisé l'eau oxygénée pour doser le vanadium, signale que l'acide chlorhydrique réduit les sels de vanadium, même en présence d'eau oxygénée; qu'avec l'acide sulfurique il y a autoréduction en présence d'eau oxygénée si l'acide est trop concentré : avec l'acide 0,01 M, le taux de réduction n'est que de 2,5 0/0 en 24 heures, alors que dans le même temps, il est de 95 0/0 avec l'acide 5 M. Cette note explique très bien les anomalies apparentes des divers auteurs et montre la nécessité de faire la mesure colorimétrique dès que les réactifs sont en présence, surtout dans le cas de faibles quantités de vanadium.

Possédant un photolorimètre à cellules, appareil très sensible, il me devait être possible d'utiliser cette méthode de dosage du V pour sa recherche chez les végétaux.

La sensibilité est un peu plus grande avec un écran bleu dont la longueur d'onde moyenne de transmission est de 4,200 Å qu'avec un écran possédant une transmission moyenne de 4.800 Å.

D'après une étude que nous avons faite en utilisant 10 cm³ d'une solution de métavanadate d'ammoniaque contenant 1 gamma de V par cm³, le cas le plus favorable correspond à un milieu sensiblement 1 N sulfurique et à 0,1 à 0,25 cm³ d'eau oxygénée à 3 0/0, résultat en contradiction avec celui de Wright et Mellon. La coloration suit la loi de Beer. 100 gamma de V correspondent à 13,5 divisions de l'appareil (Colorimètre de Meunier (15)).

Comme la matière vivante contient beaucoup de titane (G. Bertrand et Voronca (16), et que le titane donne dans ces conditions une réaction plus sensible que celle du vanadium, il est nécessaire soit de l'éliminer, soit d'ajouter à la solution dans laquelle on fait le dosage, un corps empêchant la formation d'acide pertitanique, sans gêner ou en ne gênant que peu la réaction entre l'eau

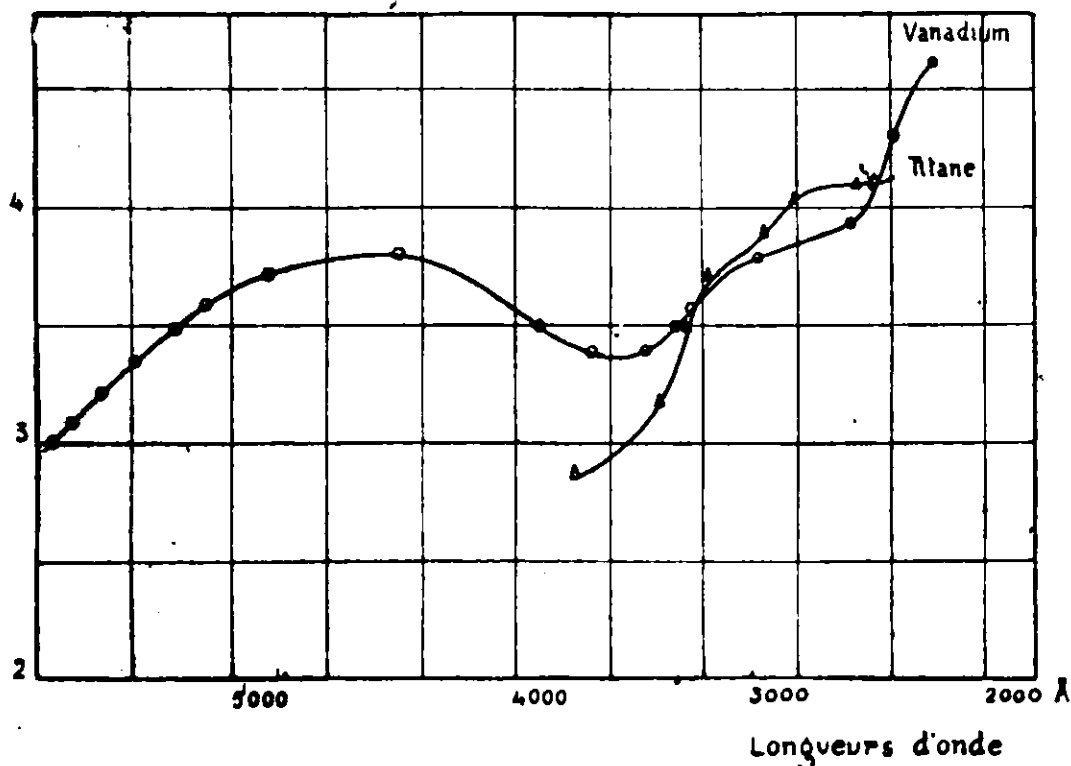
oxygénée et le vanadium. Nous avons vu que les fluorures ont été utilisés dans ce but, pour le dosage du vanadium dans les aciers titanifères.

D'après nos expériences, en opérant en présence de 0,4 0/0 de fluorure de sodium, les conditions optima du dosage du V sont sensiblement les mêmes qu'en l'absence de fluorure, la sensibilité de dosage du V est par contre un peu diminuée : 40 gamma de V ne correspondant plus qu'à 4,5 divisions de l'appareil. En outre, on retrouve le fait qu'avec un excès d'eau oxygénée, il faut augmenter la concentration en acide sulfurique.

Dans ces conditions, soit dans 10 cm³ de liquide : 0,3 cm³ d'acide sulfurique à 65 B°, 0,25 cm³ d'eau oxygénée à 3 0/0, 1 cm³ de fluorure de sodium à 4 0/0, 10 divisions de l'appareil correspondent à : 410 gamma de Ti, 2 mg de fer, 2,5 mg de molybdène; le cuivre et le tungstène ne donnent rien.

Comme il était possible que pour d'autres longueurs d'onde l'absorption due au titane fut très diminuée sans qu'il en soit de même pour le V, nous avons étudié les courbes d'absorption que donnent dans ces conditions ces deux métaux. (Je remercie M^{me} Ramart-Lucas d'avoir bien voulu me donner l'hospitalité dans son laboratoire et M^{me} Gomez, qui m'a initié à la technique de ces mesures).

Log ϵ Coefficient d'extinction



Ces courbes montrent que les circonstances les plus favorables sont, soit vers 4.500 Å, soit vers 3.900 Å. Mais dans ce dernier cas, la quantité de titane gênante qui était de 20 gamma reste encore de 160 gamma, chaque demi-division du colorimètre ne correspondant plus qu'à 10 gamma de vanadium au lieu de 5.

Cette réaction pouvait donc être utilisée dans le but que je me proposais. Elle risquait cependant, de n'être employée qu'à la limite, sauf en utilisant une prise d'essai déjà considérable.

Comme d'après Wright et Mellon (17), la coloration donnée par le vanadium avec l'acide phosphotungstique est d'une sensibilité comparable à celle de l'eau oxygénée, il n'était pas intéressant de l'utiliser ici.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BARESWILL, *Ann. Chim. Phys.*, 1847, **20**, 369.
- (2) WERTHER, *J. Prakt. Chem.*, 1861, **83**, 83.
- (3) MATIGNON, *C. R. Ac. Sc.*, 1904, **138**, 82.
- (4) MAILLARD, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1900, **28**, 422.
- (5) SLAWIK, *Chem. Ztg.*, 1910, **34**, 648.
- (6) MISSON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1922, **31**, 1922.
- (7) MEYER et PAWLETTA, *Z. Anal. Chem.*, 1926, **68**, 15.
- (8) MOSER et BRANDL, *Monatsch.*, 1928, **51**, 169.
- (9) LUKAS et JILEK, *Z. Anal. Chem.*, n° 9-10, 1929, **76**, 348.
- (10) ROUSSEAU, *Chim. et Ind.*, N° spécial du 9^e Corg. Int., 1930, **23**, 103.
- (11) TIHAMER, *Magyar Chem. Foly.*, 1931, **37**, 89 (extrait de *Chem. et Ind.*, 1932, **27**, 43).
- (12) PINSL, *Arch. Eisenhüttenw.*, 1937, **11**, 293.
- (13) WRIGHT et MELLON, *Ind. and Eng. Chem. anal. edil.*, 1937, **9**, 375.
- (14) AUGER, *C. B. Ac. Sc.*, 1921, **172**, 1355.
- (15) MEUNIER, *Bull. Soc. Cim. Bio.*, 1936, **19**, 113.
- (16) GABRIEL BERTRAND et VORONCA, *C. R. Ac. Sc.*, 1929, **188**, 1199, et 1929, **188**, 73 et 221.
- (17) WRIGHT et MELLON, *Ind. and Eng. Chem. anal. edil.*, 1937, **9**, 251.

N° 14. — Dosage du vanadium chez les végétaux. III. Emploi du cupferron et méthode de dosage; par M. Didier BÉRTRAND.

(11.7.1941.)

Dans certaines conditions, le vanadium donne avec le cupferron et le chloroforme une coloration très sensible qui permet le dosage jusqu'à la quantité minimum de 0,4 gamma de V et jusqu'à des concentrations de 1.10^{-6} . Le fer, le titane, le cerium qui gênent sont éliminés par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée; le cuivre qui gêne également est éloigné par l'hydrogène sulfuré. Dans le cas des cendres de végétaux, il faut faire une extraction préalable du V par le cupferron à p^H 1,8 comme pour le Mo (*Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), **6**, 1676). La méthode permet de doser jusqu'à la limite inférieure de 0,002 mg de V dans 100 g de matière sèche.

Rojeda (1) a montré que les solutions acides de metavanadates donnent, avec le cupferron (sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine), un précipité rouge peu soluble dans l'eau. Un

gamma de vanadium par cm^3 donnant un précipité rouge se changeant en vert. D'après le même auteur, dans les solutions acides diluées, les sels vanadiques (ions V^{++++} et $(\text{VO})^{+++}$) ne sont pas précipités quantitativement contrairement à ceux de vanadyle (ions $(\text{VO})^{++}$).

Turner (2), cherchant à séparer le V de l'Ur, trouve que les métavadates (ions $(\text{VO}_3)^-$) sont complètement précipités par le cupferron dans une solution à 1 0/0 d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. De plus, selon lui, les sels vanadiques le sont aussi totalement.

En présence de phosphore, Rojeda écrit que, pour avoir une précipitation complète du V, il faut réduire ce métal par l'acide sulfureux, dont on élimine l'excès au moyen d'acide carbonique.

Dans ces conditions on pouvait espérer utiliser la réaction de Bojeda pour doser nephelométriquement le vanadium. C'est ce qu'ont fait, en 1938, Finkelshtein et Elenevich (3). D'après le *Chemical abstracts*, ces auteurs disent qu'on peut déceler le vanadium à la concentration de 1 gamma par cm^3 ; la solution ne doit contenir ni fer, ni titane, ni grandes quantités de chlorures ou de bioxyde de Na non décomposé.

Or, d'après Pinkus et Martin (4), en milieu acide de pH inférieur à 1,8 (ce qui est le cas dans la technique de Finkelshtein et Elenevich) outre le vanadium déjà signalé par Rojeda précipitent : le fer et le cuivre [déjà signalés par Baudisch (5)], le titane et l'étain; Meunier (6) y a ajouté plus tard : le molybdène, toujours présent dans la matière vivante [Ter Meulen (6), D. Bertrand (7)]. Cette méthode n'est donc pas applicable directement aux cendres de végétaux, elle n'est en outre pratiquement pas d'une sensibilité très supérieure à celle utilisant l'eau oxygénée.

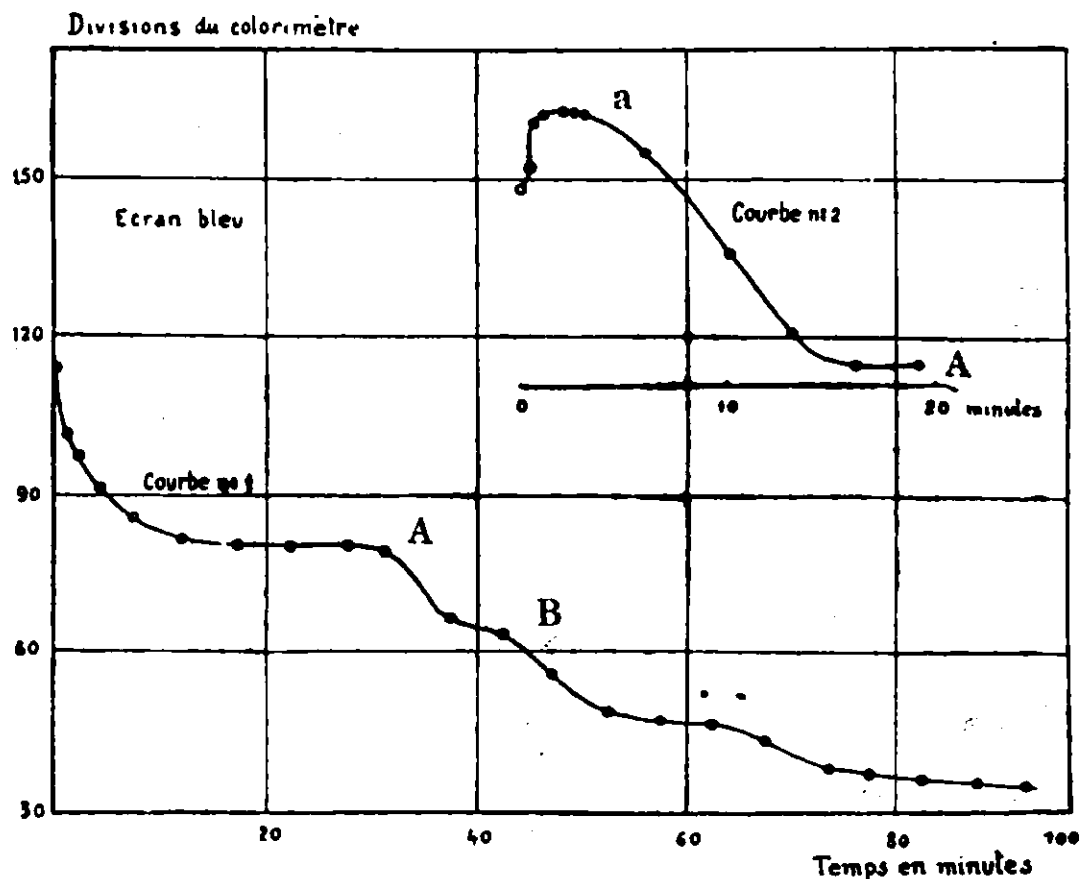
J'ai constaté que le précipité donné par le cupferron et le vanadium est très soluble dans les solvants organiques suivants : éther, benzène, chloroforme, sulfure de carbone; son coefficient de solubilité croissant de l'éther au sulfure de carbone. Pour des raisons pratiques, le chloroforme est d'un emploi plus commode. Ce solvant se colore en rouge, la coloration virant avec le temps au jaune, puis au vert. Les courbes suivantes montrent la variation de l'absorption en fonction du temps. (Voir fig. p. suivante).

Le palier A qui correspond à une couleur jaune est assez stable pour pouvoir faire les mesures, le palier α est par contre trop difficile à avoir avec de faibles quantités de V pour être d'un emploi pratique.

Avec un écran bleu (λ moyen 4.200 Å), une cuve de 1 cm d'épaisseur et un volume total de 10 cm^3 , dix divisions de l'appareil colorimétrique [à cellules photoélectriques de Meunier (8)] correspondent à 7,5 gamma de V.

Toutes conditions restant égales, le palier A est obtenu d'autant plus vite que l'éclairement est plus fort ou que la température est plus élevée. Mais pour une même quantité de V, ce palier conserve la même absorption pour diverses températures courantes de laboratoire (entre 12° et 28°, limites des essais). Vers 40-45°, et pour 30 gamma de V, le palier A disparaît pour ne faire place

qu'à un point d'inflexion de la courbe d'absorption en fonction du temps.



Le pH doit être compris entre 3,5 et 1,5. Si le milieu est trop alcalin, l'extraction chloroformique se fait mal et est incomplète; si le milieu est trop acide le chloroforme verdit assez rapidement même en l'absence de vanadium.

Jusqu'à 100 gamma de vanadium il est inutile de mettre plus de 0,25 cm³ d'une solution récente de cupferron à 5 0/0, mais 0,5 et même 1 cm³ de cette solution ne gênent pas pour effectuer la mesure. Un trop fort excès par contre est nuisible, le chloroforme se colorant très vite en vert.

Le milieu ne doit contenir ni oxydant trop énergique (comme l'eau oxygénée, car alors il ne se forme aucune coloration), ni réducteurs (dans ce dernier cas on obtient directement la coloration jaune et il faut remarquer que le chloroforme du commerce contient toujours un peu d'alcool qui intervient dans la réaction de décoloration lors du passage du palier *a* au palier A). (Le cupferron lui-même agit comme un oxydant et fait passer les sels ferreux à l'état ferrique, libère l'iode des iodures et le transforme en iodates, mais est réduit par les permanganates.)

Cette réaction est non seulement très sensible mais permet encore de doser le vanadium jusqu'à la concentration limite de 5.10⁻², mais pour ces dilutions il est très difficile de faire avec seulement 10 cm³ de chloroforme l'extraction du cupferron de

1 litre de liquide. L'article utilisé plus loin permet de faire le dosage jusqu'à la dilution de $1 \cdot 10^{-4}$ sans présenter cet inconvénient. La limite inférieure de V dosable reste de 0,4 gamma. (La coloration du palier A suit la loi de Beer.)

Mais le vanadium est loin d'être le seul à donner des précipités colorés qui soient solubles dans le chloroforme. Baudisch (5), Schröder (9), Auger (10), puis Auger, M^{lle} La Fontaine et Ch. Caspar (11) citent comme étant dans ce cas : le fer, le cuivre, le titane, l'uranium, le cérium (sels cériques). Sauf l'uranium non encore signalé dans la matière vivante et qui est très peu sensible, ces métaux dans les mêmes conditions opératoires que pour le vanadium donnent : 11 divisions pour 2,6 mgr de Ce ; 10 divisions pour 395 gamma de Cu, 25,6 gamma de Ti et 5,8 gamma de fer (coloration seulement stable en présence d'eau oxygénée pour le fer [Paulais, (12)]). L'utilisation de cette réaction pour le dosage du vanadium chez les êtres vivants n'est donc possible qu'en éliminant le fer, le cuivre, le cérium, le titane, sans perte de V. Les recherches que j'ai entreprises et qui sont résumées ci-dessous, montrent la possibilité de cette opération analytique [d'autres détails ont été publiés ailleurs (13)].

Le vanadium ne peut être séparé du fer que par précipitation ammoniacale (sans excès d'alcali) en présence d'eau oxygénée et même dans ce cas le vanadium est un peu absorbé par l'hydrate ferrique, si bien qu'il faut laver celui-ci à plusieurs reprises pour pouvoir extraire pratiquement tout le V. Il faut opérer par centrifugation (en recouvrant le tube à centrifuger pour éviter l'introduction toujours possible de particules de métal provenant de l'axe), parce que le vanadium est très fortement absorbé par les papiers filtres, même aux très fortes dilutions.

Dans ces mêmes conditions le titane est beaucoup plus fortement absorbé par l'hydrate ferrique que ne l'est le vanadium (après 3 lavages du précipité de fer par redissolution dans l'acide sulfurique et reprécipitation, 1 mg de fer retient encore 140-150 gamma de Ti).

Le cérium est précipité par l'ammoniaque et le précipité géluleux obtenu ne retient pratiquement pas le vanadium.

Le cuivre est facile à éliminer par l'hydrogène sulfuré en milieu acide (précipitation à chaud, et repos de 24 heures au moins dans une fiole bien bouchée, le liquide étant saturé de gaz).

Dans le cas d'un mélange salin complexe contenant des phosphates, il faut opérer autrement parce que le vanadium est très énergiquement retenu dans le précipité donné par l'ammoniaque. Il faut faire précéder l'élimination du fer, du titane, du cérium et du cuivre, d'une opération ou d'une série d'opérations qui éliminent les sels gênants sans perte de vanadium. Les remarques et la technique déjà suivie pour le molybdène (14) (voir aussi (13) pour plus de détails) étant strictement applicables au vanadium je ne les redonnerai pas ici. Les contrôles faits avec les mêmes mélanges salins montrent que les pertes de vanadium sont inférieures à 6 0/0 et lors de l'application de la méthode aux végétaux, après avoir extrait le vanadium de la solution saline pour en

effectuer le dosage, j'ai ajouté à celle-ci 30 gamma de vanadium dans les premiers 28 dosages; j'en ai retrouvé entre 28,5 et 30 gamma, le poids des cendres varie de 1,77 à 16,32 g. Les différences proviennent probablement presque exclusivement des pertes de V subies lors de l'unique filtration, faite en milieu légèrement alcalin ou neutre. On peut donc considérer la méthode comme répondant au but proposé dans le premier mémoire.

Dans le cas où le matériel d'étude est d'origine biologique, il faut se débarrasser des matières organiques. Ici encore mêmes remarques que pour le molybdène (14).

Résumé général de la méthode employée.

La substance à analyser (végétal) est mise à sécher, puis calcinée à température inférieure au rouge sombre (500° environ). Les cendres sont traitées par de l'acide chlorhydrique concentré qui est évaporé à sec pour insolubiliser la silice. Après avoir lavé les cendres avec de l'acide concentré chaud, puis de l'eau, pour éliminer l'excès d'acide, la silice restante est séchée, puis fondue avec 3 à 3,5 fois son poids de carbonate acide de sodium. La masse fondue est traitée comme les cendres. L'ensemble des filtrats est réuni, ramené à un volume tel que la concentration saline soit inférieure à 5 0/0 et ajusté à pH 1,8 environ, en présence de thymolsulfone-phtaleine. Après addition d'un excès d'une solution récente de cupferron à 10 0/0 (en présence de beaucoup de fer l'extraction chloroformique est très difficile s'il n'y a pas de suite un excès de cupferron), on extrait le volumineux précipité par 10 à 20 cm³ de chloroforme, qui est distillé dans un matras pour micro-Kjeldahl. Le chloroforme distillé sert à nouveau pour parachever l'extraction, poursuivie jusqu'à ce que le chloroforme ne soit plus coloré. On ajoute alors 1/2 cm encore de la solution de cupferron et l'on extrait par le chloroforme qui doit être parfaitement incolore. (Sinon il faut poursuivre l'opération). Les résidus d'extraction qui sont accumulés dans le matras sont détruits par voie humide et le produit de destruction est, après dilution à 50 cm environ par de l'eau redistillée (sous vide), additionnée d'eau oxygénée et alcalinisée sans excès par de l'ammoniaque. Après centrifugation, le précipité est redissous et traité deux fois encore par l'eau oxygénée et l'ammoniaque. Les liquides, séparés par centrifugation, sont évaporés ensemble, à sec, au bain-marie; le résidu est redissous dans 15-20 cm³ d'acide chlorhydrique 1/10 N environ et passé à chaud à l'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Après un repos de 24 heures dans une fiole bien bouchée, on filtre sur un très petit filtre Berzelius. Le filtrat est évaporé à sec au B.-M. après addition d'environ 1,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. L'évaporation est terminée dans un four en silice jusqu'à cessation de fumées blanches. Le résidu de l'évaporation est redissous dans 30-40 cm³ d'eau redistillée additionnée de 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. On ajoute 0,25 cm³ d'eau oxygénée à 12 volumes et l'on alcalinise juste par l'ammoniaque. Après centrifugation, on filtre sur un très petit

filtre Berzelius que l'on lave soigneusement avec de l'eau pure. Le filtrat est évaporé à sec au B.-M. Le résidu repris par 10-15 cm³ d'eau additionnée d'un peu d'acide acétique, on transvase dans un ampoule à décantation; on ajoute 0,25 cm³ d'une solution récente de cupferron à 10 0/0 et l'on extrait par 4 cm³ environ de chloroforme; on lave avec 5 autres cm³ de chloroforme. Ces chloroformes d'extraction sont réunis et le volume est complété à 10 cm³ exactement. La coloration obtenue est mesurée avec un photomètre à cellules photoélectriques, muni d'un écran bleu. La comparaison se fait avec une courbe étalon.

Cette méthode permet de doser jusqu'à la quantité minimum de 2 gamma de V dans 100 g de matière organique sèche.

Les réactifs doivent être purifiés (même technique que pour le Mo (13)) et l'on ne doit pas employer de capsules de porcelaine qui adsorbent assez énergiquement le vanadium, ni pour la même raison de quartz vitreux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROJEDA, *Ann. Soc. Esp. de Fis. Quim.*, 1914, **12**, 305 et 379.
- (2) TURNER, *Am. J. Sc.*, 1916, **41**, 339 et 1916, **42**, 109.
- (3) FINKELSHTEIN et ELENEVICH, *Zavodskaya Lab.*, 1938, **7**, 665.
- (4) PINKUS et MARTIN, *J. de Chim. Phys.*, 1927, **24**, 83 et 137.
- (5) BAUDISCH, *Chem., Zt.*, 1909, **33**, 1298.
- (6) TER. MEHLEN, *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas*, 5^e série, 1931, 491.
- (7) Didier BERTRAND, *C. R. Ac. Sc.*, 1939, **208**, 2024.
- (8) MEUNIER, *Rull. Soc. Chim. Rio.*, 1936, **19**, 113.
- (9) SCHROEDER, *Z. Anorg. Chem.*, 1911, **72**, 89.
- (10) AUGER, *C. R. Ac. Sc.*, 1920, **170**, 995, et 1921, **172**, 1355.
- (11) AUGER, Mlle LA FONTAINE et CASPAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1925, **180**, 375.
- (12) PAULAIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **205**, 783.
- (13) Didier BERTRAND, *Thèse de Doctorat de Sciences*, Paris, 1941.
- (14) Didier BERTRAND, *Rull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1939, **8**, 1676.

N° 15. — Sur la diffusion du vanadium dans la terre arable ; par M. Didier BERTRAND.

(11.7.1941.)

La méthode de dosage du vanadium dans les végétaux décrite dans ce bulletin (séance du 11 juillet 1941) est applicable aux terres. L'analyse de 20 échantillons d'origines et de natures très diverses a donné des chiffres variant de 3,1 à 68 mg de métal par kg de sol.

La plupart des travaux qui ont été fait relatifs à la présence du vanadium dans la géosphère, se rapportent non aux terres arables, mais aux roches. D'autre part, les chiffres très élevés pour la plupart des auteurs, sont très variables. On ne trouve

dans la littérature scientifique, la recherche du vanadium que dans 87 terres. W.-O. Robinson (1), Thomas (2), Byers (3), K. Hirai (4) et Jost (5), trouvent (à l'exception de deux terres pour lesquelles il n'a pas été décelé de vanadium) des quantités de métal variant de 20 à 800 mg au Kg. Les valeurs moyennes qui dépassent 100 mg au Kg sont très importantes et hors de proportion avec ce que je trouvais dans les plantes (6); aussi ai-je voulu reprendre cette étude.

La méthode d'analyse n'avait pas été établie pour être appliquée aux terres arables, mais elle s'est montrée utilisable dans ce cas. Il fallait s'assurer qu'il n'y avait ni pertes ni gain. En analysant une terre granitique de Bretagne, j'avais trouvé 18 gamma de vanadium dans 1,165 g d'échantillon. Après addition de 15 gamma de vanadium, sous forme de métavanadate (ajouté avant toute espèce de traitement chimique) à 1,159 g, j'en ai retrouvé 33 gamma, soit les 18 déjà trouvés plus les 15 ajoutés. Il n'y avait donc pas de perte.

La seule cause de gain à envisager serait due au titane. Les terres sont en effet extrêmement riches en ce métal et l'on pouvait craindre que la technique de séparation, de ce métal, étudiée pour les plantes ne soit pas assez efficace ici. J'ai cherché à doser ce métal dans liquide dans lequel est finalement dosé le vanadium. Avec une prise d'essai de 1,159 g de la même terre de Bretagne, et en utilisant la technique de Gabriel Bertrand et Voronca (7), je n'ai pas pu déceler le titane dans cette fraction analytique. Le dosage direct dans cette terre m'avait donné 1,07 g de titane au Kg, soit 1,25 mg pour la prise d'essai utilisée. Or il y avait dans cette prise d'essai, 1,08 g de silice restée insolubilisée après attaque au carbonate. Cette silice contenait 0,640 mg de titane (Gabriel Bertrand et Voronca avaient déjà montré que la fusion alcaline est insuffisante pour enlever tout le titane de la silice). Le restant du titane, soit 0,610 mg, avait été adsorbé par les 14,8 mg de fer que contenait la prise d'essai, ceci conformément à ce que j'ai déjà dit à propos de la séparation du titane et du vanadium. Il y a lieu de rappeler, enfin, que si une partie du titane était restée dans la liqueur finale où est dosé le vanadium, il est possible de s'en apercevoir (puisque l'on se trouve en milieu acide contenant un peu d'eau oxygénée et dans des conditions particulièrement favorables pour déceler le titane) et, de fait, je ne l'ai jamais trouvé à ce moment-là, ni pour tous les dosages de terres, ni pour les très nombreux dosages de contrôle ou dans les plantes.

La méthode ne donnant ni gain, ni perte, est susceptible d'être employée pour les terres arables.

Résultats. — Dans les vingt échantillons analysés, j'ai trouvé de 3,1 à 68 mg de vanadium au kilogramme. Étant donné la variété d'origine et de nature de ces sols, il est permis de supposer que les sols américains et japonais sont spécialement riches en vanadium, à moins que les auteurs ayant pratiqué les analyses se soient trompés. Les concentrations en vanadium varient avec la profondeur, mais les quelques chiffres publiés à ce sujet ne montrent pa

d'écartes très grands. Les échantillons que j'ai analysés ont été prélevés à une profondeur de 20 cm. au plus et la prise d'essai a été faite après homogénéisation d'une parcelle de 1 kg environ.

Vanadium dans les terres.

Origine de l'échantillon	Poids sec de l'échan- tillon en g	Vanadium trouvé en gamma	Vanadium en mg par kg sec
Commune de Genolhac (Gard), granit désagrégé	0,967	3	3,1
Commune de la Puysaye (Yonne), sable d'une aspergerie	1,282	4,5	3,5
Fontainebleau (terre de bruyère).....	1,618	12,3	7,6
Limon du Niger (pris à Ségon)	0,956	13	13,6
Commune de Kerbenes (Finistère) (sur granulite)	1,165	18	15,4
Centre National des recherches agronomiques de Versailles (échantillon n° 2) .	0,915	19,4	21,2
Centre National de recherches agronomiques de Versailles (échantillon n° 1) .	1,090	23,7	21,7
Commune de Grignon (parcelle sans engrais depuis 1875)	1,341	33,7	25
Institut Pasteur de Paris (parcelles sans engrais depuis 1900)	1,031	30	29,1
École d'Agriculture de Grignon	1,086	32	29,5
Limon du Nil (près du Caire).....	1,152	37,5	32,5
Commune d'Eu (éboulis de Turonien)...	1,287	42	32,0
Commune de Neuville (Calvados)	1,285	43,4	33,7
Commune de Charbuy (Yonne) (sol d'une terre forte)	1,241	49,5	39,8
Binnite Laaland (Danemark)	1,231	49,5	40,2
Commune de Martinet (Vendée) jardin potager.....	1,046	54,3	52
Commune de Martinet (Vendée) verger ,	1,119	67,5	60,4
Aquapendente (Italie), terre de la vallée .	1,138	70,1	61,8
Pantchevo (Banat) (Serbie).....	1,290	85,5	66
Commune de Martinet (Vendée) (champs)	1,127	76,8	68
Eau de mer de l'Atlantique	1 litre	0	< 0,001 au litre

D'autre part, l'analyse de l'eau de mer de l'Atlantique, faite sur 1 litre, ne m'a pas permis de déceler le vanadium. Étant donné qu'après addition de un gamma de ce métal à un litre de cette eau de mer, on peut retrouver le métal, on peut dire que si l'eau de l'Atlantique prélevée près des côtes de France contient du vanadium, elle en contient moins de 1.10^{-6} .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.-O. ROBINSON, *U. S. Depart. Agr. Bull.*, 1914, 122.
- (2) THOMAS, *Sol. Sc.*, 1923, 15, 1.
- (3) H.-G. BYERS, *Ind. and Eng. Chem. new edit.*, 1934, 12, 122.
- (4) K. HIRAI, *J. Soc. Soil Manure, Japan*, 1937, 11, 279.
- (5) JOST, *Chem. der Erde*, 1932, 7, 179.
- (6) Didier BERTRAND, *C. R., Ac. Sc.*, 1941, 212, 1170.
- (7) Gabriel BERTRAND et VORONCA, *C. R., Ac. Sc.*, 1929, 188, 1199.

N° 16. — Action de l'acide periodique sur l'acide hexosediphosphorique; par M. Jean COURTOIS.

(16.7.41.)

L'hexosediphosphate est oxydé à la température ordinaire par trois molécules d'acide periodique en donnant deux molécules d'acide formique, une de diosephosphate et une d'acide phosphoglycolique. Nous avons vérifié l'exactitude de ce schéma d'oxydation par diverses déterminations analytiques, puis l'isolement et l'identification des composés formés. Nos résultats confirment la constitution de l'hexosediphosphate (2).

Introduction.

L'acide periodique à la température ordinaire rompt les liaisons carbonées des sucres et polyols Malaprade (14), P. Fleury et Lange (10). Les oses réagissent presque entièrement sous leur forme linéaire, M^{me} Khouvine et Arragon (13); par contre, dans les hétérosides, le cycle furanique ou pyranique est stabilisé et seules les fonctions glycol- α -centrales sont oxydées avec formation de dialdéhydes à pont oxydique, Hérissé, P. Fleury et M^{lle} Joly (12). Les auteurs américains ont confirmé ces faits et isolé un certain nombre de ces dialdéhydes. L'acide hexosediphosphorique ou ester de Harden et Young est l'ester fructosefuranose-1-6 diphosphorique, Young, Morgan, Morgan et Robison, Schlubach et Bartels (1). Nous avons étudié l'oxydation periodique de ce corps afin de rechercher l'influence de l'estérification par l'acide phosphorique sur la stabilité du cycle furanique et apporter accessoirement une nouvelle confirmation à sa constitution.

Nous avons employé de l'hexosediphosphate de calcium Bayer; cette poudre légère, faiblement jaunâtre, avait la composition suivante : H₂O 4,4 0/0, CaO 23,1 0/0 P. total 13,56 0/0, P minéral 0,29 0/0, théorie pour un sel renfermant 4,4 0/0 de H₂O, CaO 25,8 0/0, P. total 14,28 0/0.

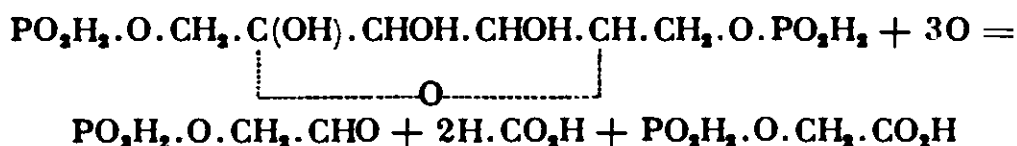
A 5 cm³ de solution M/50 de l'ester privé de calcium par la quantité théorique d'acide oxalique nous avons opposé 10 cm³ d'acide periodique N/10 en présence de 2 cm³ de SO₄H₂ N. Après contact à 20° l'acide periodique en excès a été titré par la technique indirecte à l'anhydride arsénieux de P. Fleury et Lange (10), les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I. L'attaque débute rapidement, se poursuit lentement, la consommation d'oxygène tend vers trois atomes.

TABLEAU I

Réduction de l'acide periodique par l'hexosediphosphate à la température ordinaire.

Durée de l'oxydation (en heures) .	0,5	2,5	5,0	24,0	48,0	96,0
Atomes d'oxygène consommés par						
molécule d'ester.....	2,6	2,7	2,75	2,85	2,94	3,0

Un schéma d'oxydation tenant compte de ces résultats est le suivant : une molécule d'hexosediphosphate donnerait naissance à deux molécules d'acide formique, une d'acide phosphoglycolique et une de diosephosphate (ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique).



Nous avons justifié cette équation par diverses déterminations analytiques et la séparation des trois corps formés.

A. — DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES.

1. Dosage des fonctions aldéhydiques libérées.

L'hexosediphosphate réduit lentement le réactif de Nessler à froid, la réduction n'est pas quantitative, par contre le diosephosphate le réduit rapidement et quantitativement P. Fleury et R. Paris (11). Nous avons dosé par la technique de P. Fleury et Lange (10) les fonctions aldéhydiques mercuro-réductrices libérées par oxydation periodique. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II. Il se forme environ une molécule d'aldéhyde comme le prévoyait notre schéma; cette aldéhyde n'est pas du formol : la solution obtenue ne précipite pas avec le dimédon et elle n'entrave pas cette précipitation si on ajoute du formol.

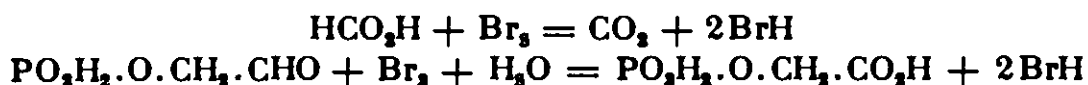
TABLEAU II.

Libération de substances mercuro-réductrices par oxydation periodique.

Durée de l'oxydation (en heures)	0,5	2,5	24,0	48,0
Molécules d'aldéhyde libérées par molécule d'ester.	1,02	1,1	1,1	0,99

2. Dosage du bloc aldéhyde + acide formique.

Avec P. Fleury (9) nous avons décrit une technique permettant d'effectuer ce dosage; elle est basée sur l'oxydation bromée en milieu bicarbonaté. Nous avons établi que dans ces conditions l'acide phosphoglycolique n'est pas touché, l'acide formique et le diosephosphate sont oxydés :



Les produits d'oxydation periodique d'une molécule d'hexosediphosphate devraient donc réduire trois molécules de brome.

Avec une première série d'essais, la moyenne de six dosages a donné 2,77 molécules. Sur une autre prise d'essai avec 6 dosages 3 molécules.

Après action du brome la substance aldéhydique est complètement oxydée, elle ne réduit plus le réactif de Nessler, le milieu n'entrave pas l'action mercuro-réductrice du formol.

3. Dosage de l'acidité à la thymolphaléine.

Malaprade (15) a montré que l'acide periodique se comporte comme un acide divalent par titrage alcalimétrique en présence de thymolphaléine; l'acide iodique qui se forme par réduction de l'acide periodique est par contre monovalent. L'oxydation de l'hexosediphosphate devrait donc libérer trois molécules d'alcali. A 20° après 30 minutes ou 48 heures la variation d'acidité à la thymolphaléine est nulle ou insignifiante, les trois molécules d'alcali libérées ont donc été salifiées par la formation de trois fonctions acides. Ceci correspond à notre schéma où 2 molécules d'acide formique et une d'acide phosphoglycolique prennent naissance.

IDENTIFICATION DES COMPOSÉS FORMÉS.

a) *Acide formique.* — Il a été titré acidimétriquement par la baryte après entraînement à la vapeur. Nous avons suivi le protocole opératoire mis au point par M^{me} Khouvine et G. Arragon (13) qui nous l'ont obligeamment communiqué: le corps est oxydé par une solution d'acide periodique libre (*), l'excès de cet acide et l'acide iodique sont précipités par neutralisation avec de l'eau de baryte; après centrifugation la solution, acidifiée par SO_4H_2 , est soumise à un entraînement par la vapeur d'eau.

Avec différentes prises d'essai d'hexosediphosphate privé de Ca par l'acide oxalique nous avons obtenu par molécule d'hexosediphosphate 2,0-2,17 et 2,26 molécules d'acides volatils. Les deux derniers chiffres ont été obtenus après un entraînement poussé; dans ces conditions, l'acide glycolique, libéré par hydrolyse sulfurique de l'acide phosphoglycolique, est partiellement entraîné. D'ailleurs, une solution d'acide glycolique, soumise à un entraînement à la vapeur dans les mêmes conditions, laisse passer de petites quantités de cet acide. Le distillat, après oxydation periodique de l'hexosediphosphate, est évaporé à sec; il donne très nettement la réaction d'Eegriwe (4), caractéristique de l'acide glycolique (teinte violet permanganate par condensation avec une solution sulfurique de 2-7 dioxynaphtalène). Ce distillat donne très nettement les réactions de l'acide formique: réduction du nitrate d'argent, du chlorure mercurique avec formation de cristaux caractéristiques.

(*) Préparé en décomposant par la quantité théorique de SO_4H_2 dilué le periodate de baryum.

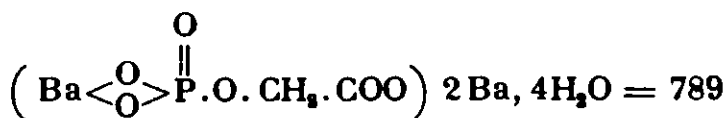
Dans ce distillat, évaporé à sec après neutralisation pour éliminer les aldéhydes entraînés, nous avons dosé l'acide formique par la technique bromométrique d'Oberhauser et Hensinger (14). Nous avons trouvé 2,0 et 2,1 molécules d'acide formique par molécule d'hexosediphosphate oxydé.

Le dosage des acides volatils formés suivi du dosage de l'acide formique distillé montre donc qu'il se forme environ 2 molécules d'acide formique par molécule d'hexosediphosphate.

b) *Esters phosphoriques.* — Il n'y a pas de libération d'acide phosphorique au cours de l'oxydation périodique à 20°, le phosphore reste donc estérifié. Nous avons identifié globalement et séparément les deux esters formés.

a) *Identification globale.* — Le brome, en milieu bicarbonaté, oxyde le diosephosphate en acide phosphoglycolique, P. Fleury et J. Courtois (9). Cette opération doit donc transformer tout le phosphore organique, après oxydation périodique de l'hexosediphosphate, en acide phosphoglycolique. Il s'en formera deux molécules, l'une provenant de l'oxydation périodique directe, l'autre du diosephosphate. Nous avons isolé cet acide phosphoglycolique en utilisant le protocole opératoire qui nous avait permis avec P. Fleury (9) de l'isoler des produits d'oxydation périodique de l' α -glycérophosphate.

80 cm³ de solution M/10 d'hexosediphosphate privée de Ca par l'acide oxalique sont additionnés de 12 g de periodate de sodium commercial et 10 cm³ de Cl H officinal. Après 48 heures de contact à 20° on dissout 50 g de bicarbonate de potassium cristallisé et on ajoute au mélange 100 cm³ de brome M/3 dans BrK à 12 0/0. Un abondant dégagement gazeux apparaît par suite de la décomposition de l'acide formique. Après 1 heure, le brome est presque totalement réduit; on ajoute à nouveau 100 cm³ de solution bromée; au bout de 24 heures cette affusion est renouvelée. On laisse encore 24 heures en contact, on acidifie à ClH et on élimine la majeure partie du brome par un courant d'air sous pression réduite (brome en excès et brome libéré par l'acide périodique en excès sur le bromure). L'élimination du brome n'est jamais parfaite, la solution étant très riche en bromure. On dissout 20 g d'acétate de baryum dans la solution qui est neutralisée par la soude. Il se forme un précipité identique à celui obtenu dans le cas de l' α -glycérophosphate, c'est un mélange d'iodate et phosphoglycolate de baryum. Une reprise par l'acide nitrique dilué permet d'éliminer l'iodate peu soluble dans ces conditions. La solution nitrique neutralisée par la soude à la phtaléine laisse cristalliser lentement le phosphoglycolate tribarytique. Il est purifié par deux autres recristallisations dans les mêmes conditions. Nous avons ainsi obtenu une première fraction de 0,99 g (rendement 16 0/0) d'un sel présentant l'aspect du phosphoglycolate tribarytique tétrahydraté que nous avons décrit avec P. Fleury (6). Il cristallise en petits globules disposés en chaînettes le long des parois du flacon et se présente au microscope en fines aiguilles allongées.



Trouvé. résidu fixe 76,68 Ba 52,49 P₂O₅ 18,03 Calculé 76,2 52,27 17,97

Par traitement des eaux mères nous avons isolé 1,51 g d'un sel impur même après 4 recristallisations, Ba 0/0 55,2 P₂O₅ 0/0 16,0, le rapport élevé Ba/P₂O₅ = 3,45 contre 2,9 dans le phosphoglycolate indique la présence d'un dérivé barytique non phosphoré. Le rapport Ba/P₂O₅ du phosphoglycolate ne peut être dépassé que pour un ester de diacide alcool. Au microscope le sel impur permet d'observer à côté des fines aiguilles de phosphoglycolate des prismes plus volumineux. Les sels pur et impur hydrolysés pendant 24 heures à 100° par SO₄H₂N donnent une solution qui est neutralisée à la baryte, filtrée évaporée à sec. Les résidus donnent d'une façon extrêmement intense la réaction d'Ecgriwe.

L'ester phosphorique présent après oxydation periodique puis bromée est donc l'acide phosphoglycolique; les difficultés de l'isolement sont cause du faible rendement en sel pur.

β) *Identification distincte.* — Elle est basée sur les stabilités différentes des liaisons esters des deux corps, caractères que nous avons mis en évidence avec P. Fleury (6) (7). Le diosephosphate est très fragile: SO₄H₂N à 100° l'hydrolyse presque totalement en une heure. Dans les mêmes conditions NaOH N libère environ le 1/3 de son phosphore.

Avec P. Biget (3) nous avons observé que le peroxyde d'hydrogène alcalin libère à 20° l'un des deux acides phosphoriques de l'hexosediphosphate. Dans les mêmes conditions le diosephosphate est totalement déphosphorylé. Par contre, l'acide phosphoglycolique n'est pratiquement pas déphosphorylé.

a) *Action de divers réactifs*
sur la liaison ester des dérivés phosphoriques formés.

α) *Peroxyde d'hydrogène alcalin.* — Si on traite par le peroxyde d'hydrogène alcalin une solution d'hexosediphosphate, préalablement oxydée par l'acide periodique, on constate que 50 0/0 environ du phosphore organique est libéré. Cette solution se comporte donc comme un mélange équimoléculaire de diosephosphate et d'acide phosphoglycolique.

β) *Acides et alcalis.* — Dans une solution contenant les produits de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate 50 0/0 du phosphore organique sont libérés par chauffage d'une heure dans un milieu amené à une acidité N en SO₄H₂. Cette libération s'effectue aux dépens de l'ester déphosphorylable par H₂O₂ alcaline car la somme P₂O₅ libéré par l'acide + P₂O₅ libéré par H₂O₂ alcaline demeure constante au cours de l'hydrolyse. D'autre part, l'ester acidolabile possède une fonction aldéhydique; après oxydation successive par l'acide periodique puis par le brome en milieu bicarbonaté la solution ne contient plus de phosphore acido-labile.

b) *Caractérisation du diosephosphate.*

Les esters phosphoriques formés ont été séparés du milieu. Après oxydation periodique de l'hexosediphosphate, l'acide periodique en excès et l'acide iodique formé sont réduits par la quantité nécessaire d'IK en milieu ClH, l'iode précipité est éliminé par filtration puis extraction au chloroforme. La solution additionnée d'acétate de baryum est neutralisée et les esters phosphoriques précipités à chaud par quatre parties d'alcool. Le sel barytique obtenu réduit à froid le réactif de Nessler mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il est souillé de formiate de baryum identifié par ses réactions.

Le précipité barytique contient 12,7 0/0 de P_2O_5 et 46,47 0/0 de Ba. Nous en avons étudié l'hydrolyse sulfurique et phosphatase. Avec P. Fleury (7) nous avons montré que ces deux réactifs hydrolysaient le diosephosphate.



L'aldéhyde glycolique libéré est oxydé par l'acide periodique.



Ainsi le diosephosphate libère une molécule de PO_4H_3 par molécule de substance oxydable par une molécule de IO_4H . La concentration en aldéhydes du milieu évaluée par la technique mercurio-réductrice ne varie pas par hydrolyse puis oxydation periodique.

L'acide phosphoglycolique n'est pratiquement pas hydrolysé en milieu acide; la phosphatase l'hydrolyse mais l'acide glycolique libéré n'est pas oxydable par l'acide periodique.

Hydrolyse acide.

On triture 2 g du précipité barytique avec 100 cm³ de SO_4H_2N , la solution filtrée est chauffée 1 heure à 100°. 10 cm³ de solution renfermaient 1,66 cm³ d'aldéhydes M/10, après hydrolyse nous en retrouvons 1,5 cm³ et 1,4 cm³ après hydrolyse et oxydation periodique. L'hydrolysât réduit à froid la liqueur de Fehling, propriété que possède l'aldéhyde glycolique. L'hydrolysât, oxydé par l'acide periodique, contient du formol identifié par sa combinaison avec le dimédon. Enfin ces 10 cm³ de solution hydrolysée réduisent 1,6 cm³ d' IO_4H M/10 et contiennent 1,64 cm³ de PO_4H_3 M/10.

Hydrolyse diastasique.

Une solution à 2 0/0 du précipité barytique dans ClH dilué est privée de Ba par SO_4H_2 et amenée à pH 5,6 par addition d'acétate de sodium; on lui ajoute 0 g 20 de phosphatase d'Amande douce. L'hydrolyse diastasique est très rapide; les chiffres obtenus après 24 ou 48 heures de contact à 37° sont identiques.

10 cm³ de solution contenant 1,8 cm³ d'aldéhydes M/10 en renferment 1,7 après action de la diastase et encore 1,7 après l'oxydation periodique subséquente qui a consommé 1,5 cm³ d'IO₄H M/10. L'hydrolysât réduit à froid la liqueur de Fehling, il donne en outre très nettement la réaction d'Eegriwe, ce qui indique la présence d'acide glycolique libéré.

Toutes ces déterminations analytiques concordent avec la présence du diosephosphate dans le précipité analysé.

P. Fleury et R. Paris (11) ont montré que le diosephosphate était déphosphorylé par la phénylhydrazine en donnant un précipité d'osazone de l'aldéhyde glycolique (dihydrazone du glyoxal). Le précipité barytique libère également de l'acide phosphorique par action de la phénylhydrazine en milieu acétique. L'osazone qui se précipite est impure; nous en avons obtenu une petite quantité qu'il a été impossible de purifier. Après action du Kaolin et du noir animal et quatre recristallisations successives dans l'alcool nous n'avons pas atteint le point de fusion de l'osazone du diose.

c) *Isolement de l'acide phosphoglycolique.*

Cet isolement est assez délicat dans ce milieu complexe. Après divers échecs (*) nous avons adopté le protocole opératoire suivant : 7,47 g d'hexosediphosphate de calcium sont broyés au mortier avec une solution de 8 g d'acide oxalique dans 400 cm³ d'eau distillée. Après filtration la solution est acidifiée par 10 cm³ de ClH officinal, on y dissout 24 g de periodate de sodium commercial. Après 48 heures de contact à 20° nous ajoutons 150 g de chlorure de baryum dissous dans 500 cm³ d'eau. La solution est alors neutralisée à l'hélianthine. Un abondant précipité de periodate et iodate de baryum apparaît. Ce précipité entraîne une partie des esters phosphoriques que nous récupérons en partie par reprise à l'eau chlorhydrique et nouvelle neutralisation à l'hélianthine. Cette opération est répétée deux fois.

On mélange les solutions obtenues et on les additionne d'1/10^e de leur volume de ClH officinal. On porte une heure à 100° pour hydrolyser le diosephosphate. La solution refroidie est neutralisée par la baryte à la phtaléine, l'acide phosphorique libéré par hydrolyse du diosephosphate précipite, il retient une forte proportion du phosphoglycolate partiellement récupéré par reprise acide du précipité et neutralisation; cette reprise est répétée 2 fois.

Les liqueurs obtenues sont réunies, concentrées sous vide et soumises à des recristallisations fractionnées. Les fractions de tête ont fourni après 4 recristallisations 0 g 512 (rendement 8 0/0) d'un sel ayant au microscope l'aspect des cristaux de phosphogly-

(*) Après réduction des dérivés oxygénés de l'iode par IH puis élimination de I, la solution neutralisée et additionnée d'acétate de baryum fournit un ppté, soumis à 4 recristallisations, c'est du phosphoglycolate, impur P₂O₅ 0/0 14.1 Ba 0/0 54,92.

colate de baryum. Ce sel, hydrolysé par $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ pendant 24 heures à 100° , donne une solution qui est neutralisée à la baryte, filtrée, évaporée; le résidu donne très nettement la réaction d'Eegriwe. La constitution de ce corps correspond à celle du phosphoglycolate à 4 H_2O résidu fixe 0/0, 75,73, Ba 0/0 51,42, P_2O_5 0/0 17,3.

Le médiocre rendement en produit pur résulte des difficultés de l'isolement, les précipités de periodate, iodate et phosphate de baryum tendant à fixer le phosphoglycolate. Nous pouvons cependant identifier avec certitude l'acide phosphoglycolique dans les produits de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate.

Nous avons complété ces essais par l'étude de l'oxydation periodique à 0° et 100° en vue d'étudier l'influence de la température sur la marche de la réaction.

Oxydation periodique à 0° . — M^{me} Khouvine et Arragon (13) ont montré que l'oxydation du fructose était complexe; ils ont ainsi confirmé les résultats de P. Fleury et Lange (10). Le fructose réagit presque entièrement sous sa forme linéaire et faiblement sous sa forme pyranique.

Un abaissement de température ralentit considérablement la vitesse de l'oxydation periodique. Nous avons comparé les vitesses d'oxydation à 0° du fructose et de son ester diphosphorique. On mélange 10 cm^3 de solution M/50 d'hexosediphosphate ou 5 cm^3 de fructose M/50 à 2 cm^3 de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ et 15 cm^3 d'acide periodique N/10. Après un temps de contact nul ou variable nous ajoutons 2 cm^3 de soude N, 20 cm^3 d'anhydride arsénieux N/10 et 2 cm^3 d'iodure de potassium à 20 0/0. Après une demi-heure de contact nous titrons iodométriquement l'excès d' As_2O_3 .

Nous précisons ces conditions expérimentales classiques car elles fixent la valeur de l'essai dit : à durée de contact nulle, où les réactifs sont ajoutés successivement; l'acide periodique continue en effet de réagir au cours de la neutralisation puis de sa réduction par l'anhydride arsénieux, une forte oxydation periodique se manifestant déjà dans ces conditions.

TABLEAU III.

Oxydations periodiques du fructose et de l'hexosediphosphate-à 0° .

Durée de contact avec la solution d'acide periodique.	nulle	10 sec.	30 sec.	1 min.	5 min.	10 min.	20 min.	40 min.	24 heures
Atomes d'oxygène consommés par une molécule de fructose.....	1,55	1,85		1,95	2,8	3,4	3,7	3,85	3,97
Atomes d'oxygène consommés par une molécule d'hexosediphosphate.....	2,35	2,72	2,6			2,47	2,51	2,51	2,78
Molécules d'aldéhyde libérées par oxydation de l'hexosediphosphate.....	1,06	1,03	1,0			1,09	1,06		1,15

Les réactifs ont été préalablement refroidis dans la glace où nous conservons le flacon les contenant après mélange.

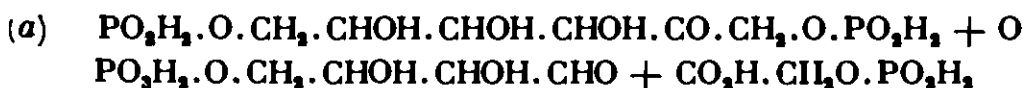
Dans le cas de l'hexosediphosphate nous avons également déterminé le pouvoir mercuro-réducteur après oxydation periodique. Nos résultats sont réunis dans le tableau III.

Les deux oxydations paraissent suivre des marches différentes, celle du fructose est relativement progressive; par contre celle de l'hexosediphosphate débute d'une façon explosive : 2,35 atomes d'oxygène sur 3 au maximum sont fixés pendant le temps très court où l'on ajoute l'anhydride arsénieux, une partie de l'acide periodique semble ensuite être dissimulée après 10 et 30 secondes de contact. P. Fleury et ses élèves ont d'ailleurs signalé de semblables dissimulations avec d'autres corps oxydables par l'acide periodique. Aux erreurs d'expérience près, la concentration en aldéhydes ne varie pas en fonction du temps de contact. Il n'apparaît qu'une molécule d'aldéhyde au cours de l'oxydation progressive d'une molécule d'hexosediphosphate. Malaprade (15) a montré que l'oxydation periodique débutait à l'extrémité des chaînes carbonées. On pourrait être ainsi amené à supposer que l'hexosediphosphate réagit sous sa forme linéaire :



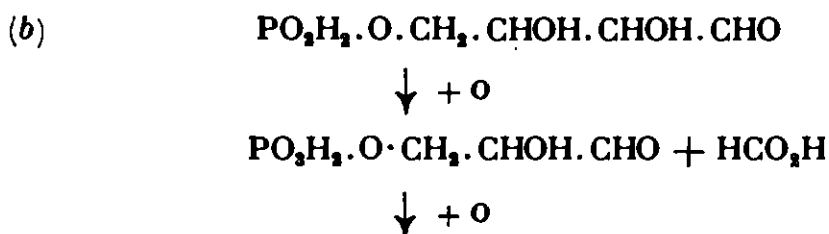
En adoptant le schéma proposé par Malaprade on pourrait envisager ainsi l'oxydation de l'hexosediphosphate :

L'acide periodique attaquerait l'hexosediphosphate sous sa forme linéaire par l'extrémité au voisinage de la fonction cétonique, la fonction alcool secondaire voisine étant oxydée il y a libération d'acide phosphoglycolique et formation d'un ester phosphorique à fonction aldéhydique.



La fonction aldéhydique formée constituerait le point d'attaque par l'acide periodique avec libération d'acide formique et formation d'un nouvel ester aldéhydique possédant un atome de carbone de moins.

Cette opération se répétant avec une troisième molécule d'acide periodique libère une nouvelle molécule d'acide formique et donne un nouvel ester aldéhydique, le diosephosphate qui, lui, n'est plus oxydable par l'acide periodique.



La somme de a, b, c correspond aux termes finaux de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate. Au cours de ces réactions il n'y a toujours qu'une fonction aldéhydique libre, ce qui concorde avec les données expérimentales. Si on envisage par contre une oxydation, débutant par l'extrémité de la chaîne opposée à celle portant la fonction cétonique, il y aurait libération de diosephosphate et formation d'un ester céto-aldéhydique ramené par oxydation en acide phosphoglycolique. Au cours de ces étapes intermédiaires il y aurait ainsi apparition d'au moins deux fonctions mercurio-réductrices.

Il en est de même si on envisage une rupture portant sur les hydroxyles du cycle furanique; cette oxydation, analogue à celle des hétérosides donnerait naissance à un dialdéhyde (12).

TABLEAU IV.

Oxydation periodique de l'hexosediphosphate à 100°.

Durée de la réaction (en minutes)	cm ³ d'acide periodique M/10 réduits	cm ³ d'aldéhyde M/10 libérées	cm ³ de PO ₄ H ₃ M/10 libérés	cm ³ de PO ₄ H ₃ M/10 libérables par H ₂ O, alcaline du phosphore organiq.
0	0,0	0,0	0,0	1,0
30	3,2	0,75	0,71	
60	4,15	0,37	0,79	0,2
120	5,8	traces	0,97	0,04

Oxydation periodique à 100°. — Nous avons mélangé 1 cm³ d'hexosediphosphate M/10, 15 cm³ d'acide periodique M/10 et 6 cm³ de SO₄H₂, 2,2 N. La solution est placée dans un ballon à col rodé surmonté d'un réfrigérant; le ballon est plongé dans un bain-marie bouillant.

Nos résultats sont groupés dans le tableau IV. 1 cm³ d'hexosediphosphate devrait réduire 4 cm³ d'acide periodique M/10: 3 pour réaliser l'oxydation qui se produit à 20° et un quatrième pour oxyder le diose libéré par hydrolyse acide du diosephosphate. Nous observons une réduction plus importante de l'acide periodique: des réactions accessoires viennent se surajouter, comme en témoigne la destruction des aldéhydes, car le pouvoir mercurio-réducteur diminue puis disparaît. Ces réactions accessoires doivent être attribuées à des impuretés, car le formol qui devrait prendre naissance est assez résistant à l'oxydation periodique, P. Fleury et M^{lle} Boisson (5). L'acide iodique qui se forme semble intervenir comme oxydant, car on observe la mise en liberté d'iode.

Le phosphore minéral libéré l'est aux dépens du corps déphosphorylable par l'eau oxygénée alcaline, le diosephosphate très vraisemblablement.

La moitié du phosphore total de l'hexosediphosphate est ainsi libérée par le mélange sulfo-periodique à chaud, le reste du phosphore restant vraisemblablement engagé sous forme d'acide phosphoglycolique. Le mélange sulfoperiodique dans les mêmes conditions libère en deux heures tout le phosphore des α et β -glycérophosphates Fleury et Courtois (8). Il semble possible de se baser

sur ces résultats pour les appliquer au dosage d'un mélange d'hexosediphosphate et glycérophosphates.

Nous remercions MM. les Professeurs H. Hérissé et P. Fleury pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. COURTOIS, Les esters phosphoriques des oses et holosides, *Revue Bull. Soc. Chim. Biol.*, **23**, 133, 1941 et *Annales des Fermentations*, 1941, **6**, 1.
- (2) J. COURTOIS, *C. B. Ac. Sc.*, 1941, **212**, 1172.
- (3) J. COURTOIS et P. BIGET, *C. B. Ac. Sc.*, 1941, **218**, 192.
- (4) E. EEGRIWE, *Z. anal. Chem.*, 1932, **89**, 121.
- (5) P. FLEURY et M^{lle} R. BOISSON, *J. Pharm. Chim.*, 1940, **30**, 145.
- (6) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 69.
- (7) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ibid.*, p. 75.
- (8) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ibid.*, p. 397.
- (9) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ann. chim. anal.*, 1941, **23**, 117.
- (10) P. FLEURY et J. LANGE, *J. Pharm. Chim.*, 1933, **17**, 107, 196, 313, 409.
- (11) P. FLEURY et R. PARIS, *J. Pharm. Chim.*, 1933, **18**, 470.
- (12) H. HÉRISSEY, P. FLEURY et M^{lle} M. JOLY, *J. Pharm. Chim.*, 1934, **20**, 149.
- (13) M^{me} Y. KHOUVINE et G. ARRAGON, *C. B.*, 1941, **212**, 167.
- (14) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1926, **39**, 325; 1928, **48**, 683.
- (15) L. MALAPRADE, *Ibid.*, 1934, **1**, 479 et 833.
- (16) F. OBERHAUSER et W. HENSINGER, *Z. anorg. chem.*, 1927, **160**, 366.

N° 17. — Sur deux arséniures de vanadium; par André MORETTE.

(26.7.41.)

Par l'action directe de l'arsenic sur le vanadium, en tubes scellés sous vide, à 700°-800°, ou par l'action des vapeurs d'arsenic sur le dichlorure ou le diiodure de vanadium, l'arséniure de vanadium AsV a été obtenu.

Celui-ci, au-dessus de 1.000°, se dissocie et conduit à l'arséniure AsV₂.

Étude de quelques propriétés de ces deux corps.

Nous nous sommes proposé de rechercher quels sont les composés binaires que forme le vanadium avec ses voisins du tableau périodique. Nous avons déjà obtenu antérieurement le nitrure NV et le phosphore PV soit à partir du métal (1), soit à partir du diiodure de vanadium (2). Nous rapporterons ci-après l'étude que nous avons faite touchant le système arsenic-vanadium, sur lequel n'existe encore, à notre connaissance, aucune donnée.

Tout d'abord, nous indiquerons les modes de dosage utilisés.

Les produits provenant de nos expériences étaient solubilisés par attaque au moyen de l'acide azotique, à froid puis au bain-marie, toutes précautions étant prises pour que de l'arsenic ne

puisse s'échapper par volatilisation; la liqueur azotique était ensuite évaporée à sec et le résidu était repris par l'acide sulfurique; la solution sulfurique était soumise à l'action d'un courant de gaz sulfureux, puis, après réduction, l'arsenic était séparé par précipitation au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'arsenic était dosé à partir du précipité de sulfure soit à l'état de pyroarséniate de magnésium, soit par titrage à l'azotate d'uranyle.

Le vanadium était déterminé d'autre part, par manganimétrie après réduction en vanadium tétravalent par le gaz sulfureux.

Les résultats analytiques ainsi obtenus ont été souvent vérifiés par simple évaporation de la liqueur provenant de l'attaque de la substance par l'acide azotique et oxydation à fond du résidu de l'évaporation de celle-ci, puis dessication; l'arsenic et le vanadium sont ainsi transformés globalement en anhydrides arsénique et vanadique.

Enfin, en ce qui concerne les culots aluminothermiques, l'aluminium a été pesé à l'état d'alumine. Après séparation de l'arsenic, la liqueur était évaporée à sec, le résidu oxydé à fond par l'acide azotique, puis traité par l'ammoniaque pour précipiter l'alumine et solubiliser l'anhydride vanadique en métavanadate d'ammonium, ce traitement étant renouvelé pour aboutir à une élimination totale du vanadium.

Notre travail a porté sur les méthodes susceptibles de fournir un composé défini de l'arsenic et du vanadium. Certaines n'ont abouti à aucun résultat satisfaisant, nous les mentionnerons en premier lieu; puis nous décrirons les opérations qui ont conduit à l'obtention d'arséniures de vanadium et à la détermination de quelques-unes de leurs propriétés.

Action de l'hydrogène arsénié sur une solution.

Un courant d'hydrogène arsénié passant soit dans une solution aqueuse de trichlorure de vanadium, soit dans une solution sulfurique ou acétique de l'ion vanadium tétravalent, soit dans une solution de sulfate de vanadyle exactement neutralisée par le carbonate de baryum, dans tous les cas ne donne lieu qu'à la formation d'un précipité constitué exclusivement par de l'arsenic.

Ces solutions placées dans des tubes fermés, au contact de l'hydrogène arsénié, abandonnent peu à peu le même précipité; la formation de celui-ci est accélérée si le gaz renferme de l'oxygène et sous l'influence de la lumière, mais il reste toujours exempt de vanadium.

Essais aluminothermiques.

Nous inspirant des essais de préparation de composés binaires par aluminothermie de Colani et de Matignon et Trannoy (3), nous avons recherché si cette méthode pouvait conduire à un corps défini dans le cas du vanadium et de l'arsenic.

Un mélange de 5,5 p. d'anhydride vanadique, 4 p. d'anhydride

arsénieux, 4 p. d'arsenic et 3,7 p. d'aluminium a été traité dans une première opération (a); dans une seconde expérience (b), c'est de l'arséniate vanadique anhydre (*) additionné d'aluminium en proportions stoechiométriques, qui a été soumis à la réduction. Dans les deux cas, nous nous sommes trouvé en présence, finalement, d'une scorie surmontant un culot dense à cassure grenue, d'aspect métallique; l'analyse chimique de ce dernier nous a montré qu'il s'agit là d'une substance hétérogène comme un examen métallographique a permis de le vérifier. Voici les résultats trouvés :

	Arsenic	Vanadium	Alumine
Essai (a).....	45,3	43,3	11,1
Essai (b).....	32,0	47,3	20,1

Le procédé aluminothermique conduit donc à un culot fondu renfermant de l'alumine et d'où nous n'avons pu extraire de combinaison définie d'arsenic et de vanadium.

Action du trichlorure d'arsenic sur le vanadium métallique.

Le trichlorure d'arsenic a été préalablement rectifié, $E_b = 132^\circ$.

Quant au vanadium utilisé, c'est le métal pulvérulent provenant de la réduction du trichlorure de vanadium par le magnésium (1). Un tube de quartz était en communication d'une part avec un ballon renfermant le trichlorure d'arsenic, maintenu à une température suffisante pour le volatiliser et, d'autre part, avec un second ballon, réfrigéré, puis avec une trompe à mercure. Dans le tube, se trouvait une nacelle de quartz contenant le vanadium; le vide établi, celle-ci était chauffée au moyen d'un four électrique à résistance; les vapeurs de chlorure d'arsenic émises dans le premier ballon allaient se condenser dans l'autre après être passées au contact du vanadium.

Dans une opération ayant duré 4 heures à 600° , il s'est formé un abondant dépôt d'arsenic sur les parois du tube et la plus grande partie du métal employé, soit 80 0/0, a été transformé en dichlorure de vanadium. Après élimination de celui-ci par traitement à l'eau du produit de la réaction, il est resté une substance

(*) Dans les traités classiques, une certaine confusion subsiste sur la nature de l'arséniate vanadique. Le dernier mémoire en date sur la question, celui de Friedheim et Schmitz-Dumont (4), décrit l'arséniate $As_2O_5, V_2O_5, 10OH_2$. C'est en effet celui que l'on obtient avec facilité dans les conditions suivantes. On ajoute une partie d'anhydride vanadique et trois parties d'acide arsénique cristallisé à 100 parties d'eau bouillante additionnée de 10 0/0 d'acide azotique; après concentration au bain-marie, il se forme par refroidissement des cristaux jaune citron, peu solubles dans l'eau et possédant la composition ci-dessus. Ceux-ci perdent leurs dix molécules d'eau par chauffage à l'étuve à $230^\circ-240^\circ$, après un temps suffisamment long; l'arséniate vanadique anhydre se présente en cristaux micacés jaune citron également, ayant sous le microscope la forme de lamelles transparentes carrées.

pulvérulente gris noir, légèrement oxydée et renfermant le reste du vanadium mis en œuvre avec 1 0/0 d'arsenic seulement.

Deux autres expériences faites à des températures différentes et d'une durée plus longue ont fourni un résultat analogue : transformation presque complète du vanadium en dichlorure.

ARSENIURE DE VANADIUM AsV.

Action de l'hydrogène arsénié ou de l'arsenic sur le dichlorure ou le diiodure de vanadium.

Le dichlorure de vanadium Cl_2V utilisé provenait de la réduction par l'hydrogène du trichlorure Cl_3V et ce dernier de la dissociation thermique du tétrachlorure, préparé lui-même par l'action du chlore sur du vanadium carburé. Le diiodure I_2V était obtenu par l'action de l'iode sur le vanadium pulvérulent dans des tubes scellés sous vide (2).

Un tube de quartz était parcouru par un courant d'hydrogène arsénié ou par un courant d'hydrogène entraînant des vapeurs d'arsenic par passage sur une nacelle contenant ce métalloïde, placée dans le tube même et chauffée indépendamment à une température convenable. Dans le tube était disposée une nacelle de quartz contenant le dichlorure ou le diiodure de vanadium et chauffée à une température donnée. Après ce traitement, le produit de transformation de l'halogénure était maintenu, sans changement de la température, dans un courant d'hydrogène pur jusqu'à ce qu'on n'observât plus de condensation d'arsenic. Voici les résultats analytiques correspondant à trois expériences.

Conditions expérimentales	Arsenic	Vanadium
Dichlorure, 8 heures, 600°.....	60,3 0/0	39,7 0/0
— 3 — 1.000°.....	58,0	42,0
Diiodure, 4 — 575°.....	59,3	40,7
Théorie pour AsV.....	59,49	40,51

Par cette méthode, on obtient donc un arséniure de vanadium répondant à la formule AsV.

Action directe de l'arsenic sur le vanadium.

L'arsenic a été purifié par trois sublimations successives dans un courant d'hydrogène pur.

Dans la première série d'essais qui vont être décrits, le vanadium utilisé provenait de l'action du calcium sur l'anhydride vanadique (1). Dans les opérations ultérieures, nous avons employé, comme dans les expériences mentionnées précédemment, le métal pulvérulent préparé par réduction du trichlorure de vanadium au moyen du magnésium : le mélange d'halogénure et de limaille de magnésium est chauffé à 750° dans un creuset de fer fermé ; après réaction, le produit formé est lavé à l'eau acidulée, des-

séché, puis, enfin, chauffé à 800° dans le vide pour le priver de l'hydrogène qu'il renferme (5).

Ayant soumis à l'action de la chaleur, en présence d'arsenic, dans des tubes de quartz scellés sous vide, des fragments de vanadium sur lesquels étaient pratiquées des surfaces polies, nous avons observé que vers 375°, il se fait une attaque nettement visible au microscope.

Des mélanges de vanadium pulvérulent et d'arsenic en excès ont été alors chauffés à diverses températures, de la même façon, dans des tubes de quartz scellés sous vide; après un temps déterminé, l'arsenic non entré en combinaison était distillé vers l'extrémité du tube opposée à celle où était rassemblé le produit fixe; ce dernier était ensuite analysé.

Les résultats montrent qu'entre 600° et 1000°, après un temps suffisamment long, on obtient un corps de composition constante :

Conditions expérimentales		Arsenic	Vanadium
18 heures à	420° et distillation de As à 700°.....	52,6 0/0	46,5 0/0
72 —	580°.....	58,3	41,3
72 —	710°.....	58,4	41,6
72 —	800°.....	58,5	40,8
72 —	920°.....	58,2	41,7
72 —	1.000°.....	57,6	42,1
15 —	800° et distillation de As à 1.050°.....	57,1	42,9
Théorie pour AsV.....		59,49	40,51

Ainsi, par cette méthode, dans les limites de température indiquées, on obtient encore un arsénium de vanadium dont la composition répond à la formule AsV.

Propriétés de l'arsénium AsV.

L'arsénium de vanadium AsV provenant de l'un des procédés décrits ci-dessus est une poudre gris ardoise.

Sa densité est :

$$D_4^{25} = 6,28 \pm 0,01$$

Il est paramagnétique; sa susceptibilité massique, mesurée par comparaison avec celle de l'eau ($\chi = -0,72.10^{-6}$) à la balance de Curie et Chéneveau, est, à la température ordinaire :

$$\chi = + 1,55.10^{-6} \pm 0,05.10^{-6}$$

L'arsénium AsV, par chauffage dans le vide, se dissocie au-dessus de 1000° C en donnant un second arsénium de formule AsV₂.

Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, il brûle avec incandescence; de l'anhydride arsénieux et, quand on élève la température rapidement, de l'arsenic se subliment et le résidu gris marron est constitué par un mélange de produits d'oxydation de l'arsenic et du vanadium.

Le chlore réagit sur ce même arsénium en fournissant un mélange

de trichlorure d'arsenic et de tétrachlorure de vanadium qui distille.

L'arséniure de vanadium reste pratiquement inaltéré au contact de l'eau froide après 7 jours et au contact de l'eau bouillante après 6 heures.

L'acide chlorhydrique, concentré ou dilué, à froid ou à l'ébullition, ne l'attaque pas non plus sensiblement.

L'acide sulfurique concentré chaud est réduit avec production d'anhydride sulfureux.

L'acide azotique, concentré ou dilué, solubilise complètement l'arséniure de vanadium à la température du bain-marie. Après évaporation de la solution et dessiccation complète à 230°-240°, la détermination du résidu donne les résultats gravimétriques suivants par rapport à l'arséniure initial :

Essai I.....	163,9 0/0
Essai II.....	164,1
Théorie pour $2AsV + 5 O_2 = As_2O_5, V_2O_5$	163,5

Le produit de cette réaction, jaune citron, se présentant sous le microscope en lamelles carrées, est donc l'arséniure vanadique anhydre As_2O_5, V_2O_5 .

ARSÉNIURE DE VANADIUM AsV_2 .

Dissociation de l'arséniure AsV .

Chauffé dans le vide, au-dessus de 1000°, l'arséniure préparé dans les conditions décrites précédemment, se dissocie et perd de l'arsenic. On obtient un nouveau corps fondant à une température fixe de 1345° C. L'analyse du culot provenant de plusieurs essais montre qu'il s'agit là d'une substance possédant une composition constante :

	Arsenic	Vanadium
Culot fondu à 1.345°.....	43,0	57,9
Autre opération à 1.450°.....	41,6	58,3
Théorie pour AsV_2	42,4	57,6

On a donc là un second arséniure dont la formule est d'ailleurs analogue à celle du phosphore PV_2 signalé par Chêne (6).

Propriétés de l'arséniure AsV_2 .

L'arséniure de vanadium AsV_2 , fondu, résultant des opérations ci-dessus est une masse d'aspect métallique, à cassure cristalline gris argent. Un fragment présentant une surface polie se montre sous le microscope métallographique, comme réfléchissant bien la lumière et homogène; par attaque au moyen de l'acide azotique dilué, aucun composé différencié n'y révèle son existence.

Par pulvérisation au mortier d'agate, on obtient une poudre dense gris noir.

L'arséniure de vanadium AsV , a pour densité :

$$D_4^{25} = 6,39 \pm 0,01$$

Sa susceptibilité magnétique massique, à la température ordinaire, est :

$$\chi = + 2,34.10^{-6} \pm 0,05.10^{-6}$$

Comme nous l'avons vu, son point de fusion, déterminé au four à vide Chaudron-Culmann et au moyen du pyromètre de Ribaud, est :

$$F = 1345^{\circ} \text{ C} \pm 5^{\circ}$$

Il possède vis-à-vis de l'oxygène, du chlore, des acides minéraux, des propriétés semblables à celles de l'arséniure AsV . Par attaque au moyen de l'acide azotique, il est transformé quantitativement en un mélange d'arséniate vanadique jaune et d'anhydride vanadique rouge orange.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. MORETTE, Thèse Doct. ès Sc., Paris, 1937.
- (2) A. MORETTE, *C. R.*, 1938, **207**, 1218.
- (3) COLANI, *C. R.*, 1905, **141**, 33; MATIGNON et TBANNOY, *C. R.*, 1905, **141**, 190.
- (4) FRIEDHEIM et SCHMITZ-DUMONT, *Ber.*, 1890, **28**, 2600.
- (5) A. MORETTE, *C. R.*, 1935, **200**, 1110.
- (6) CHÈNE, *C. R.*, 1939, **208**, 1144.

Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de M. le Professeur Lebeau.

N° 18. — A propos de la vétyvérone; par S. SABETAY et L. TRABAUD.

(3.8.41.)

Dans un mémoire reçu par la rédaction du *Bulletin de la Soc. chim. de France*, le 27 janvier 1939 et intitulé *Sur les cétones de l'essence de vétyver* (1), nous avons montré que les dérivés carbonylés du vétyver consistent principalement en une cétone sesquiterpénique $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, la vétyvérone, que nous avons isolée au moyen du réactif de Girard et Sandulesco et que nous avons purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone. Cette cétone, d'importance primordiale pour l'odeur de l'essence de vétyver, donnait la réaction colorée de Sabetay au brome chloroformique, ce qui la rattachait aux structures azulénogéniques. Dans un mémoire précédent, lors de travaux d'analyse, par oximation, de dérivés carbonylés, l'un de nous (2) montrait que l'essence de

- (1) S. SABETAY et L. TRABAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5), 1939, **6**, 740.
- (2) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5), 1938, **5**, 1419.

vétiver Bourbon contenait environ 12,5 0/0 de cétone, calculée en vétyvérone.

Dans une série de mémoires posthumes d'Al. St. Pfau et collaborateurs, publiés par les soins des chimistes de la Maison Givaudan de Genève, ces auteurs apportent une contribution importante à la connaissance de cette cétone sesquiterpénique, qu'ils ont isolée également au moyen du réactif de Girard et Sandulesco. Bien que prévenus (3) de notre travail, alors en cours d'impression, ces auteurs ne font aucune mention de notre priorité. Le premier mémoire des chimistes genevois publie le texte d'un pli cacheté, ouvert le 30 mars 1939 après avoir été déposé le 9 mars 1939. Il a paru dans *Helvetica* (4) du 2 mai 1939. Le second, du 17 mai 1940 (5) et le troisième du 29 novembre 1940 (6) ont paru dans le même périodique. Enfin le brevet français de la Maison Givaudan et Co (7), qui revendique la séparation au moyen de sa sernicarbazone d'une cétone sesquiterpénique $C_{15}H_{22}O$ à partir de l'essence de vétiver, est du 2 mars 1939.

Tout en rendant hommage aux très beaux travaux d'Al. St. Pfau et de ses collaborateurs, nous revendiquons une priorité qui n'est que trop évidente: celle d'avoir isolé les premiers la vétyvérone à l'état pur, d'avoir établi sa formule brute et d'avoir reconnu son importance pour le bouquet du vétiver. Nous regrettons que les chimistes de la Maison Givaudan n'aient pas tenu à se soumettre aux règles d'objectivité scientifique, car il n'y a pas de science possible sans le respect scrupuleux de la vérité.

Par ordre chronologique, et ceci parce que les chimistes genevois passent trop légèrement sur les questions de priorité, voici tous les travaux ayant trait à la vétyvérone:

En 1902, Fr. Fritzsche et Co. (8), dans un brevet allemand, isolent à partir de l'essence de vétiver une cétone optiquement inactive (mélange de plusieurs isomères) de formule $C_{15}H_{22}O$; en dépit de quelques erreurs, il ne fait pas de doute que cette cétone soit identique à la vétyvérone. En même temps que nous, mais indépendamment de nous, M^{lle} D. Sontag (9) isole au moyen du

(3) Lors d'un voyage de M. Y. R. Naves à Paris, en mars 1939, nous avons prévenu celui-ci que notre mémoire était en cours d'impression. M. Naves nous a fait part des travaux de Pfau et collaborateurs, déposés comme pli cacheté à la Société Chimique Suisse. Il était convenu qu'on attendrait la parution de notre mémoire avant d'ouvrir le pli cacheté. Cependant il a été passé outre, ce qui explique pourquoi le premier mémoire de Pfau et collaborateurs a paru quelques jours avant notre mémoire au Bulletin, l'*Helvetica* imprimant, à cette époque, les mémoires plus rapidement que le *Bulletin*.

(4) Al. St. PFAU † et Pl. A. PLATTNER (mémoire rédigé par Y.-R. Naves), *Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 640.

(5) Al. St. PFAU † et Pl. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1940, 23, 768.

(6) Y.-R. NAVES et E. PEROTTET, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 3.

(7) L. GIVAUDAN & Co., Br. fr. 856.510, dem. le 2.3.1939, acc. le 17.6.1940. (C. 1941, 1, 291).

(8) F. FRITZSCHS et Co., Br. all. 142.415 du 2 février 1902.

(9) M^{lle} D. SONTAG, *Rev. des Marques et Parf. de France*, 1939, 17, 6, numéro de janvier.

réactif de Girard et Sandulesco à partir de l'essence de cade, une cétone $E_b = 134-137^\circ$, $d_{20}^{20} = 0,992$ $n_D^{20} = 1,5239$, nitro-phénylhydrazone, F. 85° . Cette cétone, non identifiée, serait semblable à l'une de celles que nous avons isolées de l'essence de vétiver et dont elle a l'odeur (pas de dépression par fusion mélangée). En 1939, S. Sabetay et L. Trabaud (*loc. cit.*) déterminent la formule $C_{15}H_{22}O$ de la vétivérone; ensuite suivent les mémoires de Pfau et collaborateurs.

Signalons, pour terminer, que pour la même cétone on emploie les trois noms vétirone, vétivérone, et vétivone, ce qui pourrait donner lieu à des confusions.

N° 19. — Formation et évolution de suspensions de quelques résines en présence de diverses additions salines; par M. Augustin BOUTARIC et Mme Suzanne ANGLADE-THÉVENET.

(2.8.41.)

Loiseleur et Schmitz ont montré qu'en introduisant dans une solution alcoolique de gomme gutte une faible quantité d'une substance tensioactive (oléate de sodium, palmitate de potassium), on obtient par dilution dans l'eau de la solution alcoolique une suspension de résine dont les granules sont de dimensions plus faibles qu'en l'absence de substances tensioactives. Reprenant des recherches analogues, les auteurs ont étudié comment varie la densité optique de suspensions de diverses résines (gomme gutte, résine, mastic, colophane, benjoin) lorsqu'on introduit dans la solution alcoolique servant à préparer les suspensions des substances tensioactives très diverses. Ils ont également envisagé ce qui se produit lorsqu'on introduit les substances non dans la solution alcoolique de résine, mais dans l'eau servant de diluant à la solution alcoolique ou dans la suspension elle-même. Ils ont constaté qu'on pouvait observer une diminution de la densité optique par la mise en œuvre de substances sans action sur la tension superficielle ($OHNa$, sels à anion polyvalent), tandis que beaucoup de substances tensioactives n'exercent aucune influence. Ces deux groupes de constatations conduisent à douter que le phénomène observé par Loiseleur et Schmitz soit uniquement attribuable à une influence de la tension superficielle. Enfin, ils ont observé que les diverses additions qui diminuent la valeur initiale de la densité optique exercent une influence accélératrice sur l'évolution des suspensions qui se traduit par un accroissement progressif de la densité optique en fonction du temps. Il est intéressant de signaler à cet égard la grande stabilité des suspensions de benjoin.

OBJET DES RECHERCHES.

Loiseleur et Schmitz (1) ont indiqué le principe d'une méthode permettant d'obtenir des particules colloïdales possédant un

(1) LOISELEUR et SCHMITZ, *C. R. Soc. Biologie*, 1939. 132, 435.

diamètre imposé. Dans le cas d'une suspension de gomme gutte obtenue par dilution dans l'eau d'une solution alcoolique de cette gomme, elle consiste à introduire dans la solution alcoolique une faible quantité d'une substance tensioactive (oléate de sodium, palmitate de potassium) dont le rôle serait de modifier l'énergie superficielle intervenant dans la formation du sphérule de gomme gutte. En mesurant l'intensité de la lumière diffusée par la suspension, les auteurs ont reconnu que la présence d'oléate et de palmitate sous des concentrations croissantes se traduit par une diminution progressive de l'intensité de la lumière diffusée indiquant une diminution concomitante du rayon des sphérules.

Étant donné que l'étude de la lumière diffusée ne renseigne qu'assez imparfaitement sur les dimensions des particules en suspension, ainsi que l'un de nous l'a montré (2), il nous a paru intéressant de reprendre les recherches de Loiseleur et Schmitz en portant notre attention sur la densité optique de la suspension et en faisant varier la nature des substances tensioactives introduites dans la solution alcoolique de gomme gutte. Nous nous sommes également demandé si au lieu d'introduire ces substances dans la solution alcoolique, il ne serait pas possible de les introduire dans l'eau servant de diluant à la solution alcoolique ou encore dans la suspension elle-même. Enfin, nous avons recherché si on ne pourrait pas obtenir une réduction analogue des dimensions des granules par la mise en œuvre de substances n'exerçant aucune action sur la tension superficielle.

Nous avons déterminé la densité optique des suspensions au moyen du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon, dont la sensibilité est très suffisante pour ces recherches; la mesure était faite sur la lumière transmise par un verre α Wratten rouge.

EXPÉRIENCES AVEC DES SUBSTANCES TENSIOACTIVES NON SALINES.

Les substances tensioactives utilisées par Loiseleur et Schmitz étant des sels d'acides à masse moléculaire élevée, nous avons recherché si on observerait un effet analogue en mettant en œuvre des substances fortement tensioactives comme l'alcool isoamylique, le thymol, le menthol, l'éther, le terpinéol, qui existent en solution à l'état de molécules non ionisées.

L'addition d'alcool isoamylique (jusqu'à 0,5 cm³ pour 5 de solution alcoolique de gomme gutte), de thymol (jusqu'à 0,125 g pour 5 cm³ de solution alcoolique), de menthol (jusqu'à 0,05 g pour 5 cm³ de solution alcoolique), d'éther (jusqu'à 1 cm³ pour 5 de solution alcoolique), de terpinéol (jusqu'à 0,125 cm³ pour 5 de solution alcoolique), non seulement ne produit aucune diminution appréciable dans la densité optique des suspensions obtenues, mais détermine au contraire un accroissement de cette densité optique; en outre, l'addition de ces diverses substances semble entraîner une partie de la gomme gutte sous forme de

(2) A. BOUTARIO, *Revue d'optique*, 1932, 11, 145; *Bulletin de l'Académie roumaine*, 1938, 20.

grumeaux à la partie supérieure de la suspension, ce qui enlève toute précision aux mesures faites; cependant, bien que cet entraînement ait pour résultat de diminuer l'opacité de la suspension, on n'en observe pas moins un accroissement assez net de la densité optique comme le montrent les nombres du tableau I donné à titre indicatif et relatif à l'addition d'éther, dans lequel v désigne le volume d'éther introduit dans 5 cm³ de solution alcoolique, δ la densité optique de la suspension aussitôt après sa formation et n le nombre de gouttes que donne cette suspension avec une pipette de Duclaux.

TABLEAU I.

Addition d'éther.

v	δ	n
0	3,80	121
0,3	4,27	125,5
0,5	4,72	125
1	5,42	128

Nous avons également constaté que la présence de tanin ne produit aucune diminution de la densité optique.

EXPÉRIENCES AVEC LES SELS BILIAIRES.

Les sels biliaires, très solubles dans l'alcool, se prêtent commodément à la répétition des expériences de Loiseleur et Schmitz.

Les suspensions étaient obtenues en versant goutte à goutte 5 cm³ d'une solution alcoolique de résine additionnée de sels biliaires et renfermant 5 g de résine pour 100 cm³ d'alcool absolu dans 100 cm³ d'eau distillée.

Le tableau II donne les densités optiques δ mesurées aussitôt après l'obtention des suspensions de gomme gutte pour des concentrations c de sels biliaires dans la solution alcoolique de résine en g pour 5 cm³ de cette solution; il donne également les nombres de gouttes fournies avec la pipette de Duclaux par 5 cm³ de la suspension.

TABLEAU II.

Addition de sels biliaires.

	c	δ	n	p_n
A ₀	0	3,80	121	5,4
A ₁	0,10	2,37	134,5	4,5
A ₂	0,15	2,34	137,5	5,2
A ₃	0,20	2,24	142	4,5
A ₄	0,25	1,74	144	4,5
A ₅	0,5	1,17	154,5	5,2

Il importe de signaler que les suspensions ainsi préparées sont le siège d'une évolution progressive au cours de laquelle la densité optique croît en fonction du temps ainsi que le montrent les résultats rassemblés dans le tableau III, qui fournissent les

densités optiques relatives aux diverses suspensions précédentes conservées à la température du laboratoire (15°) pendant des temps croissants.

TABLEAU III.

Évolution des suspensions contenant des sels biliaires.

	Temps d'évolution					
	0	1 j.	2 j.	3 j.	10 j.	15 j.
A ₀	3,80	4,81	4,96	5,01	5,24	"
A ₁	2,37	3,84	4,20	4,39	"	"
A ₂	2,34	3,74	4,15	4,32	5,04	"
A ₃	2,24	3,58	3,90	4,07	4,79	4,91
A ₄	1,74	2,97	3,20	3,35	4,0	4,19
A ₅	1,17	2,48	2,68	2,88	3,57	3,80

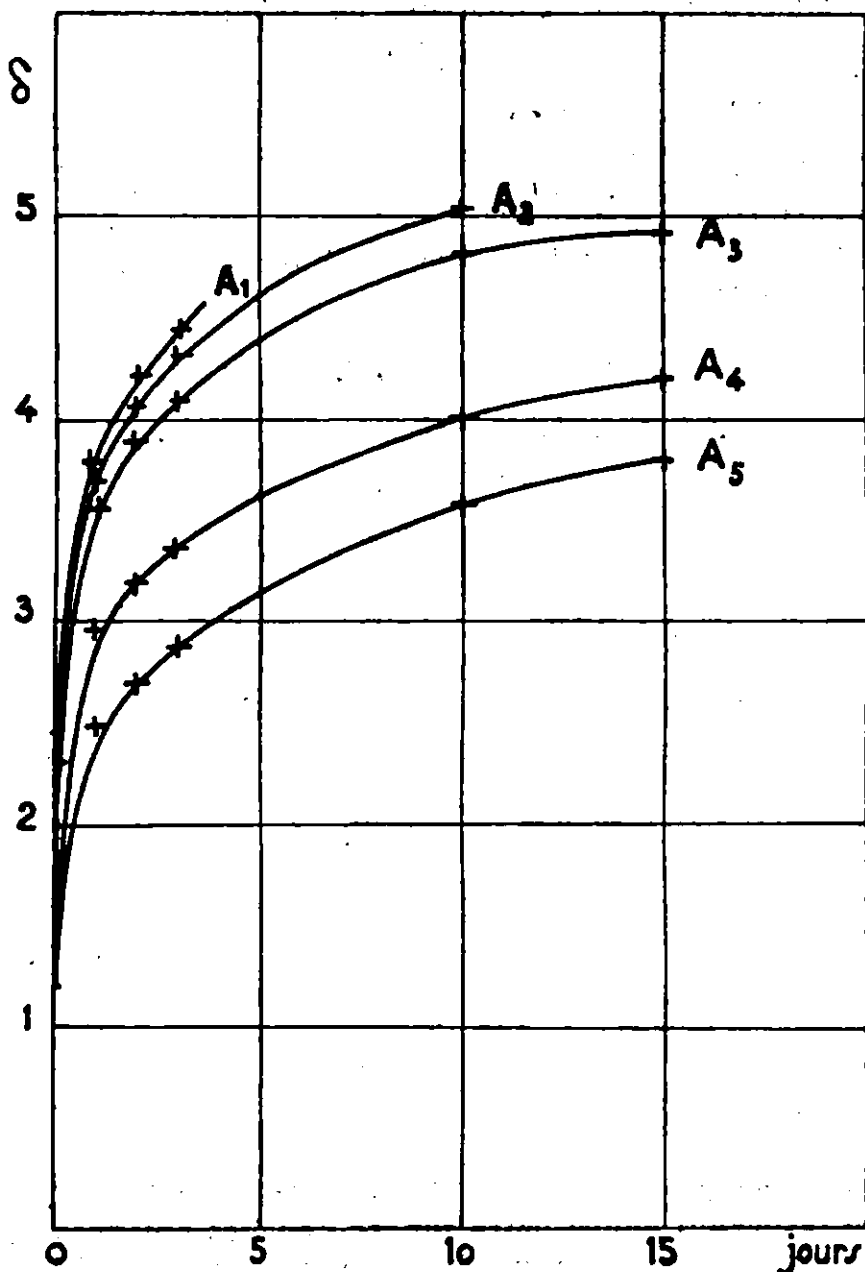


Fig. 1

Ces résultats, ainsi que les courbes de la figure 1 qui les représentent, montrent que la densité optique augmente en fonction du temps pour toutes les suspensions, les courbes se disposant les unes au-dessous des autres à mesure que croît la concentration en sels biliaires.

Nous avons repris une étude analogue en introduisant les sels biliaires dans l'eau servant à diluer la solution alcoolique de gomme gutte; les expériences étant faites en versant 5 cm³ de solution alcoolique de résine dans 100 cm³ d'eau, il suffisait, pour reproduire les conditions réalisées dans les premières expériences, d'introduire c grammes de sels biliaires dans les 100 cm³ d'eau. Dans ces conditions, la présence de sels biliaires n'entraîne aucune diminution sensible de la densité optique de la suspension obtenue. Les sels biliaires n'agissent donc que lorsqu'on les dissout dans la solution alcoolique de gomme gutte.

Les sels biliaires étant constitués par un mélange complexe de sels parmi lesquels figurent le glycocholate et le taurocholate de sodium, nous avons étudié séparément l'action de ces deux sels. Le tableau IV donne, pour des teneurs c de glycocholate pour 5 cm³ de solution alcoolique, les densités δ mesurées aussitôt après l'obtention de la suspension et le nombre de gouttes n fournies par 5 cm³ de suspension.

TABLEAU IV.
Addition de glycocholate de sodium.

	c	δ	n
A ₀	0	3,80	121
A ₁	0,01	3,17	128
A ₂	0,025	2,92	128
A ₃	0,05	2,58	130
A ₄	0,10	2,08	130,5
A ₅	0,20	1,51	136

Les suspensions ainsi préparées évoluent en fonction du temps, comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V.
Evolution des suspensions contenant du glycocholate de sodium.

	0	1 j.	3 j.	8 j.	15 j.
A ₀	3,80	4,81	5,01	,	,
A ₁	3,17	4,65	,	6,44	7,21
A ₂	2,92	4,47	5,31	6,40	7,18
A ₃	2,58	4,37	5,14	6,28	7,08
A ₄	2,08	4,20	5,07	6,12	6,92
A ₅	1,51	3,64	4,45	5,40	6,20

Le taurocholate de sodium, bien que très tensioactif, agit de manière beaucoup moins nette sur les densités optiques des suspensions de gomme gutte, ainsi que le montrent les résultats du tableau VI, qui donne les densités optiques des suspensions aussitôt après leur préparation.

TABLEAU VI.

Addition de taurocholate de sodium.

<i>c</i>	δ	<i>n</i>
0	3,80	121
0,05	3,80	127
0,10	3,60	130
0,20	2,58	139

Il est curieux que le taurocholate, bien que d'une activité comparable au glycocholate en ce qui concerne la variation de tension superficielle mesurée par le nombre des gouttes, se comporte d'une manière toute différente relativement à l'action sur la densité optique des suspensions obtenues. Cette constatation permet déjà de douter que la diminution de la grosseur moyenne des granules, obtenue par addition de divers savons dans la solution alcoolique de gomme gutte, puisse être rattachée uniquement aux variations de la tension superficielle produite par cette addition.

EXPÉRIENCES AVEC LA SOUDE.

Effectivement, l'addition de soude, qui ne produit aucune diminution de tension superficielle, permet cependant d'obtenir une diminution très importante de la densité optique des suspensions de gomme gutte. Les expériences ont été conduites en introduisant la soude :

- 1° Dans la solution alcoolique de gomme gutte (A);
- 2° Dans l'eau servant à diluer la solution alcoolique de gomme gutte (B);
- 3° Dans la suspension même de gomme gutte (C) (on préparait une suspension de gomme gutte de concentration double en gomme et on diluait cette suspension avec un égal volume d'une solution de soude de concentration double de celle qu'on voulait réaliser dans le mélange).

Le tableau VII donne pour des quantités de soude *c* rapportées à 5 cm³ de la solution alcoolique de gomme gutte les densités optiques δ relatives aux suspensions obtenues par les trois modes opératoires précédents.

TABLEAU VII.

Addition de soude.

<i>c</i>	δ (A)	δ (B)	δ (C)	<i>p_n</i>
0	3,50	3,50	3,50	5,40
0,0002	2,68	"	"	5,41
0,0003	2,24	"	"	5,7
0,0005	1,65	"	"	6,3
0,0014	1,43	3,38	3,40	7,1
0,005	0,80	2,67	2,76	8,3
0,01	"	1,79	1,69	8,46
0,015	"	0,65	0,63	8,69
0,02	"	0,26	0,10	8,89

Pour d'égales quantités de soude mises en œuvre, la diminution de densité optique est beaucoup plus grande avec le mode opératoire A qu'avec les modes opératoires B ou C.

Dans tous les cas, la densité optique des suspensions obtenues va en augmentant en fonction du temps. Le tableau VIII fournit les variations de δ en fonction du temps dans le cas où l'addition de soude a été faite dans la solution alcoolique de gomme gutte.

TABLEAU VIII.

Evolution des suspensions en présence de soude.

<i>c</i>	0	1 j.	4 j.	10 j.	15 j.
0	3,80	4,41	5,07	5,24	5,40
0,0002	2,68	4,12	4,77	5,26	5,40
0,0005	1,65	3,92	4,57	5,00	5,09
0,001	1,43	2,64	3,92	4,54	4,80
0,005	0,80	1,32	2,04	2,90	3,32

ACTION DES SELS À ANION POLYVALENT.

L'action énergique de la soude permet de supposer que la diminution du rayon des sphérules doit être rattachée dans ce cas à l'action de l'anion OH^- . Il était naturel de rechercher si des anions polyvalents ne se comporteraient pas d'une manière analogue. La difficulté des expériences tient principalement à la très faible solubilité des sels dans l'alcool. Il a fallu ajouter ces sels à l'eau utilisée pour diluer la solution alcoolique de gomme gutte. Le tableau IX donne les valeurs des densités optiques δ des suspensions de gomme gutte pour diverses concentrations *c* en citrate de soude et en phosphate de soude, sels à anion polyvalent non tensioactifs, et à titre de comparaison les valeurs correspondantes relatives à l'oléate de soude (ces divers sels ont été ajoutés à l'eau servant à diluer la solution alcoolique et les concentrations se rapportent au nombre de molécules grammes des divers sels correspondant à 5 cm³ de solution alcoolique).

TABLEAU IX.

Action du citrate, du phosphate et de l'oléate de soude.

Citrate de soude		Phosphate de soude		Oléate de soude	
<i>c</i>	δ	<i>c</i>	δ	<i>c</i>	δ
0	3,78	0	3,78	0	3,78
0,71.10 ⁻³ M	2,52	0,066.10 ⁻³ M	2,92	0,32.10 ⁻³ M	2,14
1,42.10 ⁻³ M	2,36	0,13.10 ⁻³ M	1,88	0,49.10 ⁻³ M	1,16
2,84.10 ⁻³ M	1,92	0,26.10 ⁻³ M	0,92	0,65.10 ⁻³ M	0,80

Bien que dépourvu de toutes propriétés tensioactives, le citrate de soude détermine un léger abaissement de δ , très inférieur sans doute à celui que produit le phosphate et l'oléate de sodium, mais cependant nettement appréciable. Afin de comparer les

résultats obtenus, nous les avons représentés graphiquement en portant en abscisses les concentrations moléculaires des divers sels utilisés et en ordonnées les valeurs de δ (fig. 2); sur le même graphique, on a porté également les résultats relatifs à l'addition de soude. En ce qui concerne l'abaissement qu'elles produisent sur la densité optique des suspensions de gomme gutte, ces diverses additions se classent dans l'ordre suivant :

phosphate > soude > oléate > citrate

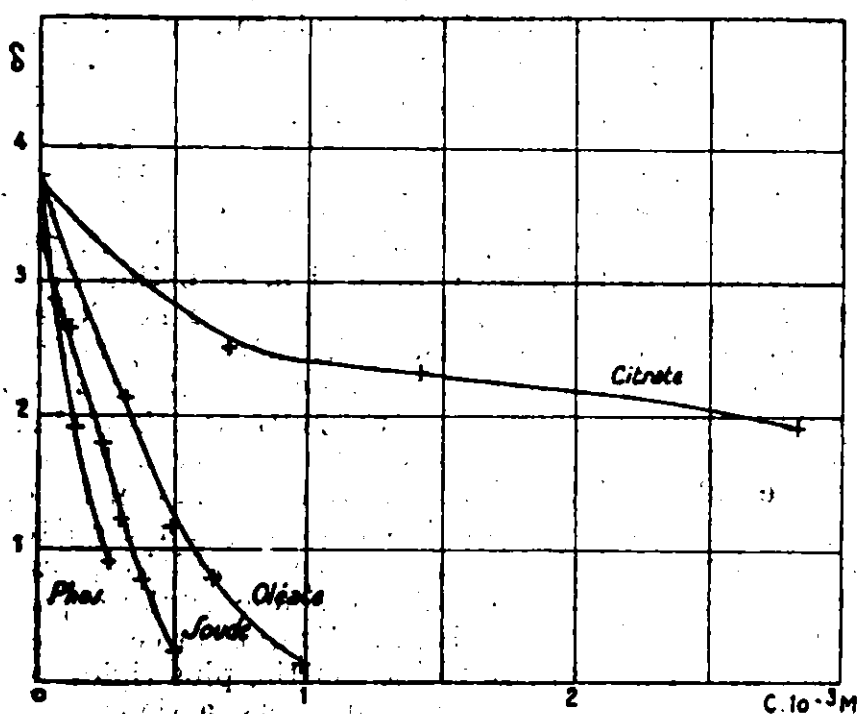


Fig. 2

SUSPENSIONS DE RÉSINE MASTIC.

Il nous a paru intéressant de vérifier si les résultats précédents s'appliquaient à des suspensions obtenues à partir d'autres résines naturelles, par exemple avec la résine mastic, la colophane et le benjoin, les suspensions étant toujours préparées par dilution d'une solution alcoolique de résine. En présence de sels biliaires, la suspension de résine mastic se comporte exactement comme celle de gomme gutte : l'addition de ces sels dans la solution alcoolique de résine diminue fortement la densité optique de la suspension ; leur présence dans l'eau destinée à servir de diluant n'a aucune action.

L'addition de soude à la solution alcoolique de résine mastic détermine également une forte diminution de la densité optique qui, comme pour les suspensions de gomme gutte, augmente progressivement en fonction du temps ; les résultats fournis par l'addition de soude à l'eau servant de diluant sont quelque peu différents de ceux obtenus pour la suspension de gomme gutte.

TABLEAU X.

Evolution des suspensions de résine mastic contenant de la soude.

P_n	c	0	1 j.	2 j.	4 j.	9 j.	20 j.
5,07	0	3,31	3,89	3,93	4,09	4,26	4,32
8,5	0,008	2,19	2,65	2,87	3,02	3,64	3,92
9,7	0,02	1,39	1,06	1,08	1,12	1,23	1,91
10,7	0,04	1,23	0,89	0,89	0,94	0,98	1,44

L'addition de soude a bien pour effet de diminuer la densité optique initiale, et cela d'autant plus que la concentration en soude est plus grande. Mais, alors que le vieillissement des solutions colloïdales se traduit pour la plupart des cas par un accroissement de la densité optique, il n'en est plus ainsi pour les suspensions de résine mastic en présence de fortes concentrations en soude : les densités optiques mesurées à des intervalles de temps croissants vont d'abord en diminuant, passent par un minimum pour augmenter ensuite. Tout se passe comme si la réduction des dimensions des granules due à la présence de soude ne s'opérait pas instantanément et constituait un phénomène progressif contrebalançant l'accroissement de dimension des granules qui se produit au cours de l'évolution spontanée des solutions colloïdales.

Le citrate de soude introduit dans l'eau servant de diluant ne détermine qu'une diminution assez faible de la densité optique, beaucoup moins nette que dans le cas de la gomme gutte.

D'une manière générale, l'action des sels biliaires, aussi bien que celle de la soude et du citrate de soude, sont un peu moins nettes sur les suspensions de résine mastic que sur celles de gomme gutte, comme si le granule de résine mastic, plus rigide que celui de gomme gutte, était moins sensible aux actions de surface déterminées par les diverses additions.

SUSPENSIONS DE COLOPHANE.

La dilution dans l'eau de solutions alcooliques de colophane fournit des suspensions qui évoluent très rapidement en fonction du temps; l'addition de sels biliaires à la solution alcoolique détermine une diminution de la densité optique initiale beaucoup plus intense que pour les suspensions de résine mastic et de gomme gutte; dans le cas de la soude, l'action semble au contraire moins énergique que pour la gomme gutte et la résine mastic.

SUSPENSIONS DE BENJOIN (BENJOIN DE SUMATRA).

Les suspensions fournies par le benjoin présente la particularité assez curieuse d'évoluer d'une manière extrêmement lente. C'est ce que montrent les résultats consignés dans le tableau XI où γ représente la concentration des suspensions en g de résine par litre.

TABLEAU XI.

Evolution des suspensions de benjoin.

γ	8				
	0 j.	1 j.	4 j.	10 j.	31 j.
0,5	0,85	0,85	0,83	0,81	0,82
1	1,60	1,60	1,58	1,59	1,55
1,5	2,54	2,57	2,62	2,66	2,57
2	3,42	3,53	3,62	3,59	3,59
2,5	3,84	4,31	4,39	4,44	4,54

L'addition de soude ou de sels biliaires à la solution alcoolique de benjoin utilisée pour préparer les suspensions se traduit par une diminution de la densité optique de ces suspensions. Mais, alors qu'en l'absence de toute addition saline, les suspensions dont la concentration n'est pas trop forte n'évoluent que très lentement en fonction du temps, on constate que la présence de soude ou de sels biliaires entraîne un accroissement progressif de la densité optique en fonction du temps, celle-ci pouvant dans certains cas acquérir une valeur supérieure à celle de la suspension préparée sans aucune addition.

ÉVOLUTION COMPARÉE DE DIVERSES SUSPENSIONS.

Désignons par δ_0 la densité optique initiale d'une suspension, par δ sa densité optique à l'instant t , le quotient $\frac{\delta}{\delta_0}$ permet d'apprécier l'évolution dont la suspension a été le siège.

1° Pour une résine déterminée, nous avons étudié les variations du quotient $\frac{\delta}{\delta_0}$ sur des suspensions de diverses concentrations.

Le tableau XII donne les valeurs de la densité optique δ pour des suspensions de gomme gutte de diverses concentrations (en grammes par litre), conservées à une température moyenne de 18°.

TABLEAU XII.

Evolution des suspensions de gomme gutte de diverses concentrations.

γ	0 j.	1 j.	3 j.	5 j.	8 j.	11 j.	18 j.	36 j.
0,5	0,94	1,06	1,21	1,24	1,35	1,37	1,35	1,33
1	1,69	1,82	2,06	.	2,07	2,05	2,03	2,00
1,5	2,46	2,82	3,04	3,18	3,30	3,45	3,53	3,71
2	3,03	3,70	4,04	4,34	4,49	4,50	4,52	4,88
2,5	3,99	4,90	5,40	5,79	5,96	6,04	6,20	6,40

Si on représente la variation de $\frac{\delta}{\delta_0}$ en fonction du temps t qui s'est écoulé depuis la préparation de la suspension, on constate que les points relatifs aux suspensions de diverses concentrations d'une même résine, se disposent sur des courbes assez peu écartées

les unes des autres bien que, tout au moins pour les concentrations supérieures à 1 g 5 par litre, les valeurs de $\frac{\delta}{\delta_0}$ relatives à une suspension d'âge donné aillent légèrement en augmentant avec la concentration de la suspension (fig. 3).

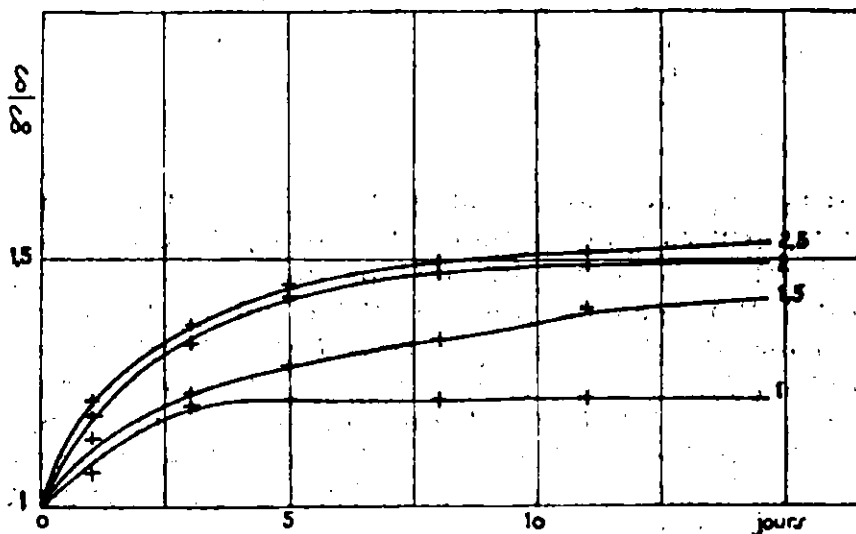


Fig. 3

2° Nous avons comparé l'évolution en fonction du temps des suspensions de diverses résines d'une même concentration (1, 5 g par litre). Les courbes de la figure 4 représentent les variations de $\frac{\delta}{\delta_0}$ en fonction du temps pour ces diverses résines. On voit que les quatre groupes s'étagent dans l'ordre suivant : benjoin, mastic, gomme gutte, colophane.

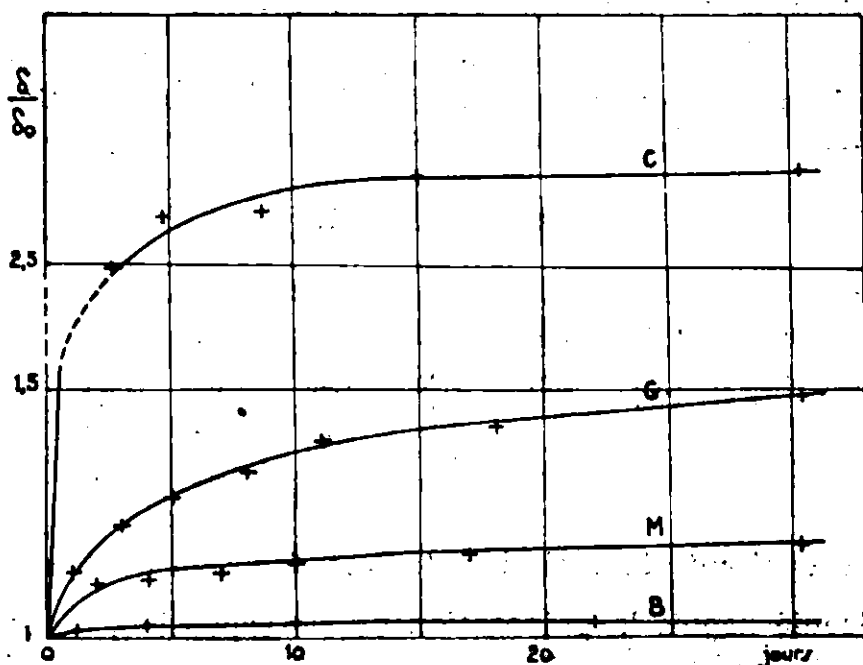


Fig. 4

3° Pour une suspension d'une nature déterminée, nous avons examiné l'influence exercée par l'addition de soude ou de sels biliaires sur la vitesse d'évolution. La figure 5 représente les valeurs de $\frac{\delta}{\delta_0}$ pour une suspension de gomme gutte de concentration $\gamma = 2,5$ g par litre en présence d'additions croissantes de soude.

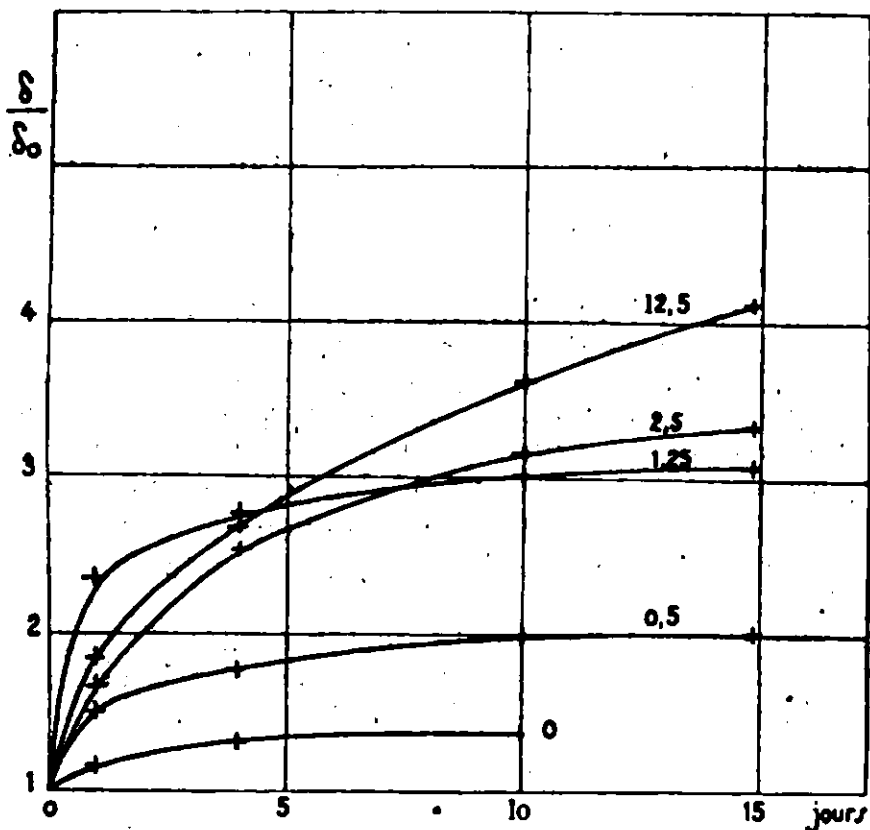


Fig 5

Le graphique montre nettement que les courbes s'étagent dans l'ordre des concentrations croissantes en soude.

On obtient le même résultat pour l'addition de sels biliaires et des diverses substances qui déterminent une diminution de la densité optique initiale.

Faculté des Sciences de Dijon,
Laboratoire de Chimie Physique.

N° 20. — Oxydation permanganique du β -naphтол; par MM. A. LEMAN et Ch. DEREMAUX.

(30.7.41.)

L'oxydation de manière progressive, par MnO_4K , du β -naphтол permet de mettre en évidence l'influence du milieu de réaction.

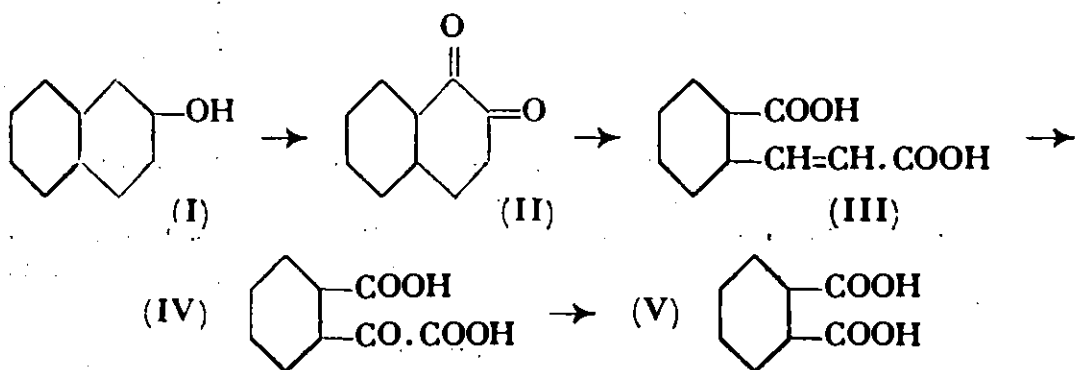
En milieu alcalin, le β -naphтол consomme, à froid, 3 à 4 atomes d'oxygène, ce qui confirmerait la formation principale d'acide α -carboxy-cinnamique, à chaud, 5 à 6 atomes.

En milieu acide, le nombre d'atomes d'oxygène consommés varie considérablement suivant l'acidité du milieu : 9 à 12 en milieu faiblement acide, ce qui résulte de la formation principale d'acide phthalique, — 20 à 23 en milieu moyennement acide, indication d'une oxydation presque totale, — 17 à 20 en milieu très fortement acide.

Au cours de recherches antérieures sur la substitution des atomes d'hydrogène nucléaires sous l'influence des hydroxyles naphtholiques α et β nous avons rencontré des phénomènes d'oxydation que nous n'avons pu expliquer, notamment dans l'action, sur le dihydroxy-1-7 naphthalène, du brome (1) et de l'iode (2). Aussi avons-nous repris le problème à la base par l'étude de l'oxydation du β naphtol.

De nombreux dérivés d'oxydation ont déjà été signalés (3) et sont différents suivant l'agent oxydant, la température, le milieu de réaction. MnO_4K par exemple, en milieu neutre ou alcalin, provoque l'ouverture d'un des noyaux et, à chaud, fournit l'acide phthalonique (IV); en milieu alcalin, dans l'oxydation ménagée à froid, on obtient 6,5 0/0 d'acide *o*-carboxy-cinnamique (III) d'après Ehrlich et Benedickt (4); en milieu acide l'oxydation est plus poussée et l'acide phthalique (V) est signalé comme produit principal.

Nous avons repris l'étude de quelques-unes de ces réactions et exposons ici nos premiers résultats sur l'oxydation du β -naphtol, par MnO_4K , en milieu alcalin et en milieu acide.



Oxydation en milieu alcalin.

Nous avons d'abord essayé de préparer l'acide *o*-carboxy-cinnamique en laissant réagir à froid, pendant 24 heures, 1 molécule de β naphtol, 2 mol. de MnO_4K et 1 mol. soit de CO_2Na_2 , soit de HONa . Nous avons retrouvé presque entièrement le β naphtol dans le cas du CO_2Na_2 . Dans le cas de HONa il se forme un dépôt brunâtre abondant de peroxyde de Mn et, après acidification, nous avons obtenu environ 30 0/0 d'un solide rosé, qui brunit assez rapidement, et au moins 50 0/0 d'une huile rouge brun qui cristallise partiellement peu à peu. Nous n'avons pu encore isoler et caractériser l'acide cherché.

Étant donné cette difficulté nous avons alors effectué des essais méthodiques, à froid et à chaud, sur 1/1.000 mol. de β -naphtol et en présence de 1, 5, 10 molécules d'alcali par mol. de β -naphtol, en ajoutant lentement MnO_4K à la burette (MnO_4K à 31,6 g au litre).

Dans nos essais à froid en présence de CO_2Na_2 (essais 1 à 3), dès les premières gouttes de MnO_4K la liqueur se colorait en vert, virait au brun, puis après 2 ou 3 cm^3 elle prenait une teinte rougeâtre tandis qu'il se formait un abondant dépôt brun. (Peut-être y a-t-il, à ce moment, formation de β -naphtoquinone (II); nous avons obtenu la même teinte en dissolvant dans HONa un peu de β -naphtoquinone.) — Nous ajoutons MnO_4K jusqu'à ce qu'une goutte de solution, déposée sur papier filtre, laisse apparaître la teinte rose persistante. — Dans nos essais à chaud (essais 7 à 10) nous portons à l'ébullition dès l'apparition de la coloration rougeâtre. — En présence de HONa nous avons observé les mêmes colorations.

TABLEAU I.

Oxydation du β -naphtol en milieu alcalin.

N° de l'essai	β naphtol (g)	Alcali (mol. par mol. de naphtol)	MnO_4K à 31,6 (cm^3)	Atomes d'oxygène par mol. de β -naphtol
Réaction à température ordinaire.				
1	0,1417	CO_2Na_2 : 1 mol.	11,5	3,51
2	0,1428	5 —	12,0	3,63
3	0,1419	10 —	12,0	3,66
4	0,1405	HONa : 1 —	14,5	4,46
5	0,1425	5 —	13,5	4,10
6	0,1413	10 —	13,5	4,13
Réaction à chaud.				
7	0,1446	CO_2Na_2 : 1 —	16,5	4,93
8	0,1443	5 —	17,0	5,09
9	0,1437	10 —	16,0	4,82
10	0,1442	20 —	18,0	5,40
11	0,1442	HONa : 1 —	18,0	5,40
12	0,1440	5 —	18,0	5,41
13	0,1438	10 —	18,5	5,56

Du tableau résumant nos essais nous pouvons extraire les résultats suivants:

A froid, malgré les variations importantes de la quantité d'alcali, le nombre d'atomes d'oxygène consommés par molécule de β -naphtol est sensiblement constant; en présence de CO_2Na_2 ce nombre correspond assez bien à la formation de l'acide *o*-carboxy-cinnamique, 3,5 au lieu de 3; il est légèrement plus élevé, 4,1, en présence de HONa .

A chaud ce stade est nettement dépassé; en milieu CO_2Na_2 le nombre d'atomes d'oxygène consommés par le β -naphtol croît légèrement, de 4,9 à 5,4, avec la quantité de carbonate, tandis qu'en milieu sodique, quelle que soit la quantité de HONa , on obtient le même nombre, 5,5 atomes.

Nous pouvons finalement supposer qu'en milieu alcalin, à froid, il se forme principalement de l'acide *o*-carboxy-cinnamique;

à chaud, ce dérivé s'oxyde pour aboutir à un acide voisin de l'acide phtalonique.

Oxydation en milieu acide.

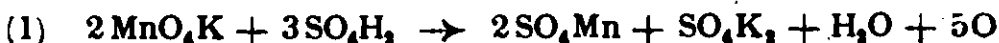
Nous avons recherché l'influence de l'acidité du milieu sur la consommation de MnO_4K et, par suite, sur le degré d'oxydation du β -naphtol. Pour cela, à 1/1.000 mol. de β -naphtol, nous ajoutons $n/1.000$ mol. de SO_4H_2 , 100 cm^3 d'eau, et MnO_4K à 31,6 g 0/00 jusqu'à coloration rose persistant à froid, puis à chaud.

1. *Marche de la réaction* (nous prenons comme exemple l'essai 6).

A froid, le β -naphtol, très peu soluble, forme un dépôt. — Dès la première goutte de MnO_4K la liqueur se colore en jaune pâle; après 1 cm^3 , la solution étant toujours jaune, on observe un trouble blanchâtre non persistant. — A 2 cm^3 la solution reste colorée en rose quelques secondes, puis vire au jaune brunâtre tandis qu'il se forme un léger dépôt noirâtre. — A 4 cm^3 la liqueur reste rosée, même après 10 minutes : la touche sur papier filtre offre une auréole rosée entourant un dépôt brun, et une goutte déposée sur un verre de montre est rosée par transparence.

A chaud : on porte alors à l'ébullition. De suite disparaît la teinte rose, le dépôt noirâtre se dissout mais il persiste un louche blanchâtre dans la liqueur jaune clair, et nous constatons une effervescence qui paraît due à un dégagement gazeux plutôt qu'à une véritable ébullition. Après 45 secondes le β -naphtol est complètement dissous. — A 5 cm^3 on observe la formation passagère d'un dépôt brun qui se dissout presque instantanément avec dégagement gazeux, et ceci jusqu'au 10^e cm^3 . — Du 11^e au 17^e cm^3 le précipité brun de peroxyde de Mn ne se dissout plus que partiellement à l'ébullition. — Du 17^e au 40^e cm^3 la réaction s'effectue avec un abondant dégagement gazeux (pétilllement de la liqueur). — De 40 à 48 cm^3 la teinte rosée de MnO_4K disparaît encore instantanément. — A 50 cm^3 elle persiste malgré une ébullition prolongée 3 minutes.

3. *Calcul du nombre d'atomes d'oxygène consommés*. — En vue de déterminer le nombre d'atomes d'oxygène, oxydant, consommés par le β -naphtol nous pouvons distinguer 2 périodes dans la réaction. Pendant la première l'oxydation se fait sans dépôt d'oxyde de Mn, et nous devons dès lors appliquer l'équation classique :



Pendant la seconde période l'oxydation se poursuit avec dépôt plus ou moins total de peroxyde de Mn, et nous nous trouvons devant une difficulté : on ne peut en effet appliquer uniquement la réaction admise pour la décomposition du MnO_4K en milieu neutre ou alcalin :

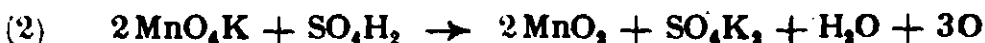


TABLEAU II.

2. Oxydation du β -naphthol, à chaud, en milieu sulfurique.

N ^o de l'essai	β-naphtol (g)	SO ₄ H ₂ (par mol. de naphtol)	MnO ₄ K à 31,6 g (cm ³)		Atomes d'oxygène (par mol. de β-naphtol)		
			Avant formation de per- oxyde persistant	Après	Avant dépôt	Total	
						Minim.	Maxim.
1	0,1496	1	10,0	15,50	4,82	9,30	10,79
2	0,1497	1,91	10,0	21,50	4,82	11,02	13,09
3	0,1218	4,75	11,0	39,0	6,51	20,36	24,98
4	0,1422	6,30	10,0	46,0	5,07	19,06	23,72
5	0,1420	8,17	10,0	43,0	5,08	18,17	22,53
6	0,1389	10,25	10,0	40,5	5,19	17,80	22,00
7	0,1314	11,1	11,5	35,5	6,31	17,99	21,88
8	0,1455	15	11,0	39,5	5,45	17,19	21,10
9	0,1452	20	11,0	39,5	5,46	17,23	21,15
10	0,1449	30	11,0	38,0	5,47	16,81	20,59
11	0,1318	40	10,0	35,5	5,47	17,12	21,00
12	0,1454	50	10,0	39,5	4,96	16,71	20,62
13	0,1492	70	9,0	40,0	4,34	15,94	19,80
14	0,1500	90	11,0	37,5	5,29	16,10	19,70
15	0,1587	110	11,0	38,5	5,00	15,49	18,99

car, comme l'a fait remarquer Thiesse (5), si l'acidité est trop faible ou si le milieu est alcalin, les choses se compliquent par suite de la précipitation du mélange de $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et de MnO_2 . La formation de Mn_2O_3 se produit d'après l'équation :



Nous obtenons donc, en appliquant soit l'équation (2), soit l'équation (3) à la quantité de MnO_4K versé après apparition de peroxydes permanents, deux nombres d'atomes d'oxygène, et leur addition au nombre d'atomes consommé avant l'apparition de ces peroxydes fournit un total minimum et un total maximum (cf. les deux dernières colonnes du tableau II).

4. *Résultats.* — A froid la solution reste colorée en rose pour 3 à 4 cm^3 de MnO_4K , ce qui correspond à 1 ou 2 atomes d'oxygène; on ne peut d'ailleurs en tirer de conclusion, car le β -naphthol ne se dissolvant pas à froid, il n'y a pas contact intime entre les deux réactifs.

De l'examen du tableau découlent les remarques suivantes :

a) La quantité d'oxygène consommé *avant précipitation des peroxydes* de Mn est toujours voisine de 5 atomes par molécule de β -naphthol, malgré la grande différence dans la proportion d'acide, de 1 à 110 molécules. — Nous retrouvons la quantité consommée en milieu alcalin à l'ébullition.

b) En milieu faiblement acide (1 à 2 mol. de SO_4H_2 par mol. de β -naphthol), le nombre d'atomes d'oxygène consommé est d'environ 9 à 12 atomes; la formation d'acide phtalique exigeant 8 atomes, nous admettons ce stade pour la réaction principale.

c) Quand la quantité d'acide augmente (5 mol.) il y a une forte augmentation du nombre d'atomes d'oxygène consommé, de 20 à 23 atomes, puis ce nombre diminue quelque peu pour de très

fortes quantités d'acide (plus de 50 mol.). — La combustion totale du β -naphtol exigeant 23 atomes d'oxygène, nous approchons donc de l'oxydation totale. — Les légères diminutions observées peuvent provenir soit de la décomposition avec élimination de CO d'acides α -cétoniques intermédiaires, décomposition facile à chaud et en présence de SO_4H_2 , soit de la formation, après coupure du deuxième noyau, d'acides gras assez résistants à l'oxydation permanganique en milieu acide tels les acides formique, tartronique, dioxytartrique, soit de l'élimination d'acides gras volatils par la vapeur d'eau.

Conclusions.

Dans l'oxydation permanganique du β -naphtol nous pouvons distinguer trois étapes.

Une *première étape*, facile à parcourir, correspond à la consommation de 3 à 4 atomes d'oxygène par molécule, donc à la formation d'acide o-carboxycinnamique ou de dérivés voisins : c'est ce que nous avons obtenu dans l'oxydation à froid en milieu alcalin. L'oxydation en milieu sulfurique, à chaud, se fait facilement, puisque sans précipitation de peroxydes de Mn, jusqu'à consommation de 5 atomes d'oxygène.

Une *deuxième étape* correspond à la consommation de 7 à 8 atomes d'oxygène avec formation des acides phtalonique en milieu neutre et à chaud, et phtalique en milieu faiblement acide.

Une *troisième étape* correspond à la combustion presque totale du β -naphtol par consommation de 20 à 23 atomes d'oxygène, en milieu moyennement acide. — Le dégagement probable de CO et l'incertitude qui pèse sur la nature des peroxydes de Mn déposés, MnO_2 ou Mn_2O_3 , ne permettent pas d'affirmer s'il y a oxydation totale ou formation d'acides gras de faible poids moléculaire. — Dans le cas de solutions très fortement acides nous avons constaté une faible diminution du nombre d'atomes d'oxygène utilisés, 17 à 20 atomes.

On ne peut utiliser MnO_4K ni en milieu alcalin, ni en milieu acide, pour un dosage exact du β -naphtol.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. LEMAN, *Ann. Chim.* (11), 1938, 9, 437.
- (2) A. LEMAN, *loc. cit.*, p. 441.
- (3) Cf. BEILSTEIN, *Handbuch der Organischen Chemie*, t. 6, p. 628, et suppl., p. 311.
- (4) EHRLICH et BENEDICKT, *Monatsh.*, 1888, 9, 527.
- (5) THIESSE, Sur la prévision des réactions d'auto-oxydation en chimie minérale, Thèse Nancy, 1937, p. 163.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté libre des Sciences de Lille.)

N° 21. — L'Union labile de l'oxygène au carbone. Influences des méthoxyles et de leurs positions sur l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxydes mésodiphénylanthracéniques : un peroxyde spontanément dissociable à froid, par MM. Charles DUFRAISSE et Léon VELLUZ.

(8.8.41.)

Le photooxydiméthoxy-1.4-mésodiphénylanthracène est spontanément dissociable à la température ordinaire. La libération d'oxygène suit au début le régime des réactions monomoléculaires, puis devient plus lente; elle n'est pas ralentie de manière notable par une contrepression d'oxygène aussi élevée que 135 atmosphères. La dissociation émet un rayonnement visible et une émanation matérielle attaquant la plaque photographique.

Les isomères diméthoxylés en 1.5, 1.8 et 2.6 ne présentent pas la même propriété, ce qui fait ressortir l'importance pour le phénomène des positions des méthoxyles par rapport aux méso-carbones. Ainsi en 1.8 les méthoxyles paraissent freiner le départ de l'oxygène plutôt que le favoriser, comme en 1-4.

a) Les divers substituants introduits antérieurement dans les molécules d'anthracènes et de naphthacènes n'avaient guère modifié l'état de labilité de l'oxygène dans les photooxydes. Mais voici que brusquement un effet considérable s'est fait sentir par l'introduction de deux méthoxyles en 1-4 dans la molécule du mésodiphénylanthracène, I: alors que les autres photooxydes exigent des températures largement supérieures à 100° pour se dissocier appréciablement, le photooxydiméthoxy-1.4-mésodiphénylanthracène, II, est dissociable à la température ordinaire (1,2). Ce corps est incolore comme les autres photooxydes, mais seulement au moment où il vient d'être purifié, car après quelques minutes il se recolore en régénérant peu à peu l'anthracène initial.

Pour mettre en évidence l'oxygène libéré on a fait deux sortes d'expériences. Dans les unes, le photooxyde était enfermé sous vide poussé en tubes scellés, munis d'un dispositif qui permettait à la fin de l'observation de procéder à l'extraction des gaz. Dans l'autre série d'expériences, le produit était mis dans une chambre barométrique, ce qui permettait de suivre l'accroissement de pression.

A la température de 20° le photooxyde dégage constamment un gaz, formé d'oxygène pur, aux taux de 25 0/0 en 10 jours, 55 0/0 en 30 jours et 78 0/0 en 40 jours. Si l'on élève la température, la dissociation est bien plus rapide: elle est complète en moins d'une heure à 80°.

Au départ, la dissociation a l'allure d'une réaction monomoléculaire, comme on doit s'y attendre en théorie, mais cette régularité ne dure pas et, après le premier tiers, le coefficient de vitesse décroît constamment. La perturbation qui se produit ainsi n'a en soi rien d'anormal; il est même plutôt surprenant qu'elle

n'apparaisse pas dès les premiers stades, surtout avec une réaction aussi singulière. Si l'on voulait en chercher la cause, sans doute faudrait-il penser à quelque effet de dilution du photooxyde dans le produit de la dissociation, sans que l'on soupçonne en quoi pourrait consister l'influence retardatrice de ce dernier, puisque, comme on va le voir, la réaction ne paraît pas réversible.

On a recherché si une contrepression d'oxygène ne s'opposait pas à la dissociation : il n'en a rien été sous 135 atmosphères. Réciproquement, dans les mêmes conditions, le corps anthracénique initial ne forme pas le photooxyde à l'obscurité. Par suite, contrairement à ce que nous avons admis pour d'autres photooxydes, la dissociation du photooxydiméthoxymésodiphénylanthracène ne paraît pas avoir le caractère de la réversibilité.

Ce résultat inattendu donnait à supposer, entre autres hypothèses, que l'oxygène n'était peut-être pas émis sous un état normal ; ainsi s'expliquerait pourquoi il n'est pas refoulé et maintenu sur son support par une haute pression ambiante du même gaz. On a alors cherché à mettre en évidence un état activé de l'oxygène au moment où il est libéré. On a essayé, par exemple, de s'en servir pour oxyder à l'obscurité le tétraphénylnaphtacène en solution, ou l'hydrogène moléculaire : aucune action appréciable ne s'est manifestée.

On a été plus heureux avec la plaque photographique. Le peroxyde, mis au contact direct de la couche sensible, détermine en 48 heures une impression accentuée. On s'est ensuite aperçu que la plaque enregistrait à la fois une luminescence et une attaque par réactif gazeux. Des essais de comparaison ont été effectués, et se sont montrés négatifs, avec le diméthoxy-1.4 mésodiphénylanthracène non photooxydé, le photooxyde de l'isomère 2.6 stable à la température ordinaire, et enfin les photooxydes de mésodiphénylanthracène et de mésotétraphénylnaphtacène qui ne sont pas, non plus, dissociables à froid. L'action sur la couche sensible est donc bien en relation avec la dissociation.

La lumière, dont l'émission nous était ainsi révélée par la plaque photographique, est directement perceptible à l'obscurité ; son intensité croît beaucoup par élévation de la température. Les solutions sont également luminescentes, ce qui écarte l'idée d'une triboluminescence.

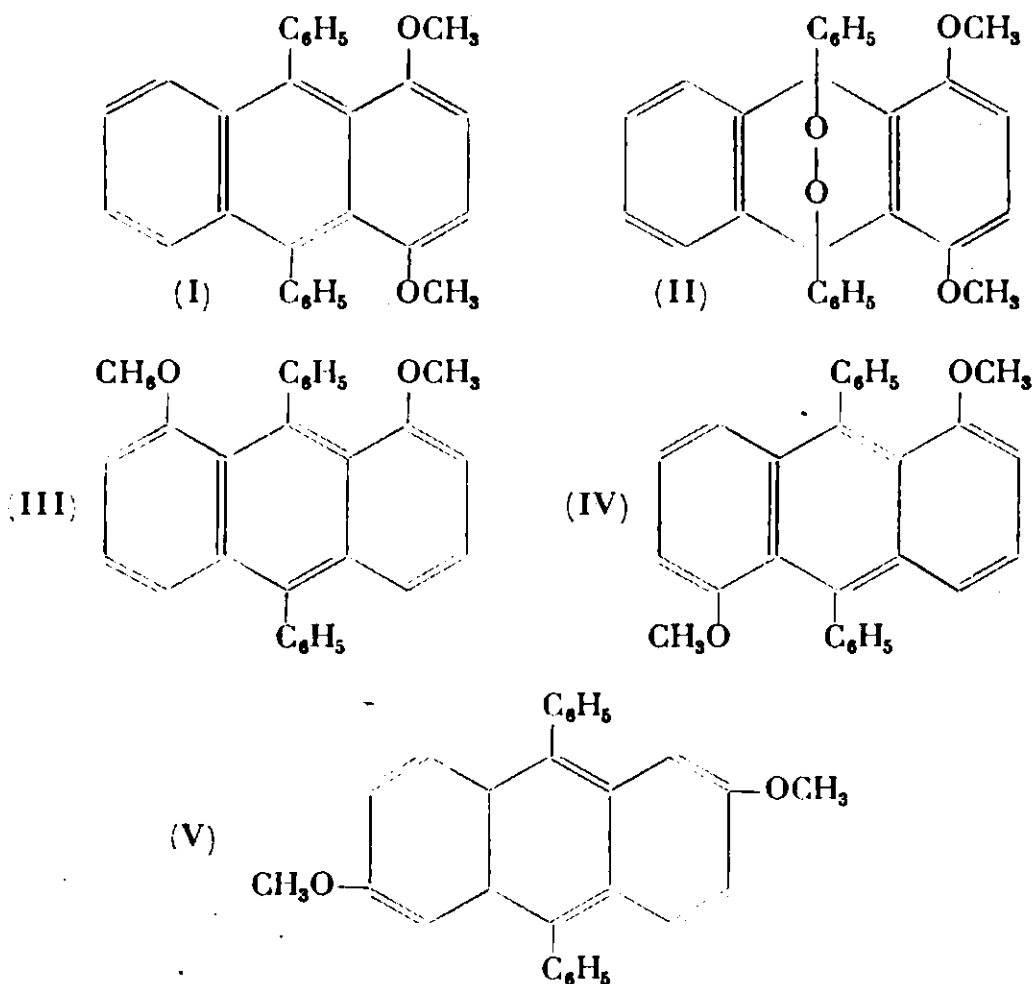
Un phénomène semblable de luminescence avait été signalé autrefois dans la dissociation thermique du photooxytétraphénylnaphtacène (photooxyrubrène) (3). Par la suite (4), il avait été attribué à une réaction secondaire, que l'on supposait être l'autoxydation du support carboné, parce qu'une part notable de l'oxygène disponible, environ 25 0/0, passait à l'état d'oxyde stable. Cette explication ne tient plus dans le cas du nouveau photooxyde, où l'intensité du rayonnement s'est accrue, tandis qu'inversement l'autoxydation du support carboné a diminué presque jusqu'à disparaître, puisque l'oxygène est restitué avec des rendements allant jusqu'à 98,5 0/0. Il semble donc bien que l'émission de lumière soit réellement liée à l'émission d'oxygène.

D'un autre côté, le dégagement d'un gaz attaquant la plaque

photographique indique une émanation douée d'une activité à longue vie, persistant au moins pendant la durée de sa diffusion au travers d'un septum de papier. Il s'agirait donc là d'un réactif relativement stable, et non pas de molécules en « état excité », au sens ordinaire du terme, c'est-à-dire à courte durée de vie : peut-être est-ce de l'ozone, ou encore de l'eau oxygénée formée aux dépens de l'humidité atmosphérique. Ajoutons que ce réactif ne doit représenter qu'une faible part de l'oxygène libéré.

De toute manière ces expériences montrent que la dissociation peut être accompagnée d'une libération d'énergie, dont nous nous préoccupons de retrouver l'origine et les traces.

b) Ayant constaté que la présence de deux méthoxyyles en 1 et 4 dans le mésodiphénylanthracène, I, suffisait à empêcher l'oxygène de se maintenir dans le photooxyde à la température ordinaire, il s'imposait d'approfondir la connaissance d'une telle influence, tout d'abord en examinant le comportement des isomères.



Il serait souhaitable de passer en revue les dix isomères possibles, mais la préparation de ce matériel expérimental est laborieuse et longue ! Nous présentons les résultats obtenus (8) avec les trois premiers corps préparés, les mésodiphénylanthracènes diméthoxylés en 1-8, III, 1-5, IV et 2,6, V.

Le choix de ce premier lot n'était pas arbitraire. Dans le composé 1-4, I, en effet, les deux méthoxyles sont en position α ; avec les isomères 1-8, III, et 1-5, IV, on avait en main tous les isomères possibles à positions uniquement α . Le troisième composé, 2-6, V, représentait, pour le contraste, un des isomères à positions uniquement β . On était ainsi déjà en mesure d'apprécier l'influence de l'écartement entre les méthoxyles et le noyau central. De plus, pour les positions rapprochées α , on avait l'influence des deux modes d'encadrement des mésocarbones par les méthoxyles.

Ainsi qu'on l'avait déjà constaté avec l'isomère 1-4, les méthoxyles perturbent profondément la photooxydation. Le sulfure de carbone, le solvant de choix pour les autres corps anthracéniques, résinifie rapidement les trois corps diméthoxylés. L'isomère 1-8, qui est le plus sensible, est altéré en peu de temps à la lumière du ciel, même par les temps les plus sombres. Nous basant sur une observation antérieure concernant l'anthracène simple (14) nous avons essayé de modérer la vigueur de cette attaque en ajoutant de l'éther au sulfure de carbone : la résinification s'en est trouvée ralentie, mais sans que soit améliorée la formation du photooxyde. Il a fallu arriver jusqu'à l'éther pur pour obtenir le résultat désiré. Par contre, on n'a pas réussi jusqu'ici avec l'isomère 1-5, trop altérable en sulfure de carbone et trop stable en éther : la recherche devra être reprise sur des bases nouvelles. Avec l'isomère 2-6, la préparation, tout en restant délicate, s'effectue d'une manière plus normale, à la condition d'utiliser l'effet modérateur de l'éther.

Les résultats concernant la dissociabilité sont très nets du point de vue de l'influence des positions des méthoxyles. Alors que la fragilité du photooxyde était considérablement accrue par deux méthoxyles en 1-4, puisque l'oxygène en partait à froid, elle est au contraire diminuée par les mêmes méthoxyles quand ils sont en 1-8, puisque la température de dissociation est notablement relevée (215° au lieu de 180°) : en 1-4 les méthoxyles repoussent l'oxygène, en 1-8 ils le retiennent.

Si l'on passe maintenant des positions uniquement α , c'est-à-dire rapprochées du noyau central, aux positions uniquement β , donc plus éloignées, on constate que l'influence disparaît, tout au moins pour l'exemple choisi, 2-6, puisque la dissociation se fait à la même température, 180°, que celle des photooxydes anthracéniques ordinaires.

c) A ce sujet deux rapprochements s'imposent. En premier lieu, on sait à quel point, en série benzénique, les méthoxyles, sur sommets ortho ou para, influencent la réactivité des substituants fixés à un carbone contigu au noyau. Or, sur nos anthracènes les carbones méso, points d'attache de l'oxygène, sont à considérer comme carbones latéraux des deux noyaux extérieurs. De plus, quelle que soit sa position sur ces mêmes noyaux extérieurs, un méthoxyle est toujours en ortho ou para à l'égard de l'un ou de l'autre des carbones. Ainsi doit s'expliquer la grande réactivité de chacun des isomères vis-à-vis de la photooxydation en sulfure de carbone, tout comme l'altérabilité du produit résultant.

En second lieu, nous rappelons que, situés sur les mésocarbons eux-mêmes (15), les mêmes méthoxyles confèrent aussi une grande réactivité vis-à-vis de la photooxydation, comme vis-à-vis de l'altération du photooxyde. Cependant en cette position méso, qui représente le rapprochement maximum du siège de la photooxydation, le méthoxyle influence plutôt moins les mouvements de l'oxygène qu'en position α , moyennement éloignée.

d) Signalons en terminant, d'un point de vue purement chimique, quelques particularités détaillées dans la partie expérimentale concernant les composés ci-dessus et les matières intermédiaires de la préparation, entre autres l'obtention dans deux cas de diquinols stéréoisomères, ainsi qu'une hydrogénation singulière de l'anthracène diméthoxylé en 1-8.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Diméthoxy-1-4-anthraquinone, $C_{16}H_{12}O_4$. — On l'a obtenue par méthylation de la quinizarone (*) (fus. instantanée : 194-195°), suivant une adaptation du procédé connu (5, 6, 11, etc.). On broie intimement au mortier 1 g de colorant avec 5 g de carbonate de sodium soigneusement desséché au moment de l'emploi (1 heure de chauffage sous vide à 200°), on ajoute 5 g de sulfate de méthyle récemment distillé et l'on chauffe à 150° pendant 2 heures dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux. On purifie par des lavages alternés à l'eau alcaline (10 0/0 de potasse) bouillante et à l'alcool froid, en évitant de trop insister sur l'ébullition avec l'alcali. Quand les liqueurs alcalines passent presque incolores, on lave à l'eau et on recristallise par chaud et froid dans le benzène; rendement 70 0/0. Cristaux jaunes, fondant instantanément à 171-172° (170-171° D.R.P. (5)) (**).

Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-1.4-anthracènes (diquinols diphénylés) stéréoisomères, $C_{28}H_{24}O_4$. — Ils se forment simultanément dans la phénylation de la diméthoxyanthraquinone par le bromure de phénylmagnésium. 3 g de magnésium sont dissous dans 21 g de bromobenzène et 100 cm³ d'éther anhydre, on ajoute à la fin 30 cm³ de toluène anhydre et l'on chasse la majeure partie de l'éther. On verse alors par petites portions sur le résidu chaud, en agitant vivement, 3 g de quinone dans 100 cm³ de toluène bouillant et l'on maintient à 100° pendant 1 heure. Après décomposition par la glace la majeure partie du quinol précipite, on le lave à l'éther; on récupère ce qui reste dans le toluène en concentrant sous vide. Si le produit doit servir à préparer l'anthracène correspondant, il n'y a pas à séparer les isomères, on se contente alors d'une purification en benzène, rendement 60 0/0.

(*) Les quatre hydroxyanthraquinones utilisées pour ce travail nous ont été gracieusement procurées par les Établissements Kuhlmann, à qui nous adressons nos remerciements.

(**) LAGODZINSKI (7) indique 143°, sans doute par une faute de transcription.

Les deux isomères ne figurent pas toujours simultanément; de toute manière l'un d'eux, fus. 252° , est toujours en large prépondérance. On opère la séparation par le benzène en se guidant au microscope sur l'épaisseur des aiguilles prismatiques beaucoup plus forte pour l'isomère fus. 252° que pour l'autre.

Isomère à bas point de fusion. — Corps incolore en gros prismes solubles, surtout à chaud, dans le benzène et le toluène, ne retenant pas de solvant. Il subit une première fusion à 242° , se resolidifie aussitôt pour fondre définitivement à 252° (fusion instantanée). Composition : C = 79,40 0/0 et H = 5,72 0/0, calculé pour $C_{28}H_{24}O_4$: 79,20 et 5,70.

Isomère à point de fusion élevé. — Corps incolore, en petits prismes, moins soluble que le précédent; fusion instantanée à $313-314^{\circ}$. Composition : C = 78,81 0/0 et H = 5,83 0/0; calculé pour $C_{28}H_{24}O_4$: 79,20 et 5,70.

Diphényl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène, $C_{28}H_{22}O_2$, I. — On le prépare par la technique habituelle, à partir de l'un quelconque des deux quinols isomères ou de leur mélange. On chauffe 15 minutes à l'ébullition, dans 20 cm³ d'acide acétique, 1 g de diquinol avec 1 g d'iodure de potassium et 2 g d'hypophosphite de sodium; le produit est pur d'emblée, rendement 93 0/0. Corps en cristaux jaune d'or, ne retenant pas de solvant, fusion instantanée à $203-204^{\circ}$, très soluble dans le benzène, moins dans l'éther, presque insoluble dans l'acide acétique. Les solutions ont une belle fluorescence bleue. Composition : C = 85,82 0/0 et H = 5,60 0/0; calculé pour $C_{28}H_{22}O_2$: 86,12 et 5,68.

Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène, $C_{28}H_{22}O_4$, II. — Irradié en solution sulfocarbonique à 1 g pour 2.000 cm³, le diphényl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène se résinifie en peu de temps. On a alors opéré dans l'éther à la dilution de 1 g pour 1.500 cm³. On abandonne à la lumière pendant 1 heure à 1 heure et demie, suivant l'état du ciel, en arrêtant un peu avant que la fluorescence ait disparu. La liqueur est concentrée rapidement sous vide à 20° jusqu'à 1/3, puis laissée au repos pendant un quart d'heure. La bouillie cristalline est essorée, lavée à l'éther et séchée sous vide. Au moment où il vient d'être préparé, ce corps est parfaitement incolore et donne des solutions non fluorescentes, mais au bout de peu de minutes (trente environ) il laisse apparaître une teinte jaune, en même temps que ses solutions prennent le spectre et la fluorescence de l'anthracène initial.

Dissociation thermique.

Expérience avec le pyrogallol comme absorbant de l'oxygène. 0,3904 g de photooxyde ont été chauffés dans un appareil à extraction des gaz. Le dégagement commence à 80° , finit avant 100° et donne 21,6 cm³ de gaz sous la pression de 752,5 millimètres de mercure et à la température de 21° . Pas de variation de volume par la potasse, le pyrogallol laisse 0,7 cm³ de résidu. Rendement en O_2 libre 92,7 0/0.

Expérience avec l'hydrosulfite. Le pyrogallol a l'avantage de manifester la présence de l'oxygène libre par une forte coloration, mais il doit être suspecté de dégager un peu d'oxyde de carbone. Pour des expériences précises l'hydrosulfite convient mieux. 0,258 g de photooxyde se sont dissociés à 80-85° en dégageant 14,7 cm³ de gaz (pression 758 mm, température 22°) exempt d'anhydride carbonique et ne laissant que 0,1 cm³ de résidu à l'hydrosulfite. Rendement en O₂ libre 98,5 0/0; le photooxyde ne retient sensiblement pas de solvant.

Dissociation à la température ordinaire. 1° Expériences en tubes scellés sous vide. — Ces expériences ont été instituées pour permettre de recueillir et d'analyser le gaz dégagé. Le photooxyde, préparé extemporanément, était enfermé dans un tube où était fait un vide du millième de millimètre avant scellement. Ce tube portait une tubulure latérale obturée par une pointe effilée soudée intérieurement. Pour extraire le gaz, on soudait cette tubulure latérale à l'appareil à extraction en y disposant une masselotte près de la pointe de verre. On faisait le vide dans les canalisations et l'on brisait la pointe par un choc de la masselotte.

Après 30 jours à 20°, 0,0755 g de photooxyde avaient dégagé 2,13 cm³ (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 54,6 0/0. Après 10 jours, 0,063 g avaient dégagé 0,84 cm³ (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 25 0/0. Comme contrôle dans cet essai, on a terminé par une dissociation thermique du résidu; elle a donné 2,10 cm³ (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 60 0/0. Au total, dans cet essai, il a été recueilli 85 0/0 d'oxygène. Enfin, après 40 jours, 0,0951 g avaient dégagé 3,92 cm³ (0° et 760 mm) d'oxygène pur, soit un rendement de 78 0/0.

2° Expériences sous pression. — Ces expériences ont été faites pour voir si une contre-pression extérieure d'oxygène n'empêcherait pas la dissociation. Dans un essai préliminaire, un tube contenant un échantillon de photooxyde était enfermé dans une bombe en acier avec de l'oxygène sous dix atmosphères. Après dix jours à la température ordinaire, l'échantillon était aussi transformé que le témoin abandonné à l'air.

Un deuxième essai, effectué sous 135 atmosphères, a été complété par des pesées et une pyrolyse. La nécessité, pour l'étanchéité des joints, d'opérer dans un récipient de petit calibre n'a pas permis d'éviter à nos tubes le contact des parois d'acier et de leur graissage, il en résulte une petite incertitude sur les pesées; mais incertitude qui n'entame pas la netteté des conclusions, comme on va le voir. 0,0459 g de photooxyde ont été soumis à l'oxygène comprimé, en même temps que 0,0365 g de diphényldiméthoxyanthracène. La pression intérieure, indiquée par un manomètre, n'a pas subi de diminution appréciable pendant les 33 jours qu'a duré l'essai. A la fin, le photooxyde avait diminué de 0,0014 g, alors que le témoin, conservé à l'air libre, avait perdu 0,0020 g pour un poids initial de 0,0460; pendant ce temps le corps anthracénique avait gagné 0,0004.

On a soumis à la pyrolyse les deux échantillons de photooxyde

et le corps anthracénique qui avait été exposé à la pression d'oxygène. Le corps anthracénique n'a pas dégagé de gaz et par suite n'avait pas formé de photooxyde : le léger gain de poids constaté est attribuable soit à une petite souillure, soit à une oxydation banale. Comme le photooxyde était exposé à la même cause de variation de poids, il est rationnel de corriger de la même valeur la diminution de poids notée, qui deviendrait $0,0014 + 0,0004 = 0,0018$, c'est-à-dire très rapprochée de celle du photooxyde témoin conservé à l'air, soit 0,0020 pour un poids initial voisin : les écarts sont dans la limite des erreurs de pesée.

Les deux échantillons de photooxyde ont dégagé de l'oxygène à la pyrolyse dans les proportions suivantes : $0,45 \text{ cm}^3$ pour 0,0400 g du produit soumis à la pression et $0,32 \text{ cm}^3$ pour 0,0378 g du témoin, soit respectivement 21 et 16 0/0 de la théorie. Il semblerait ainsi que la dissociation à froid ait été un peu plus lente sous pression d'oxygène. Cependant l'écart trouvé n'est pas assez grand pour que l'on puisse être affirmatif à cet égard. Pour conclure avec sécurité à un ralentissement, il faudrait instituer une série d'essais que nous n'avons pas cru devoir entreprendre pour le moment, l'expérience ayant été très explicite en ce qui concerne la question d'un équilibre de dissociation : la pression de 135 atmosphères est certainement très éloignée de la pression d'équilibre, si celle-ci existe. Pour pousser plus loin cette étude et obtenir des différences nettes, il aurait fallu comprimer l'oxygène beaucoup plus haut que 135 atmosphères, au moins à 500 atmosphères; nous y avons provisoirement renoncé, à cause des difficultés de réalisation. Il nous paraît d'ailleurs peu vraisemblable, vu l'affinité de l'oxygène pour le carbone, qu'un peroxyde organique puisse avoir une tension de dissociation atteignant l'ordre de grandeur de 500 atmosphères ou plus.

Dans ce cas, le ralentissement de la dissociation par une contre-pression d'oxygène, s'il venait à être confirmé, aurait sa cause dans un mécanisme autre que la réaction inverse.

3° *Expériences en manomètre, vitesse de la dissociation.* — On a enfermé 0,092 g de photooxyde, préparé au moment même, dans le réservoir d'une chambre barométrique formée d'un tube deux fois recourbé et terminé par un renflement. Au départ on fait le vide au millième de millimètre, puis on fait des lectures périodiques de niveau, avec les corrections habituelles de température et de pression. Les variations du niveau du mercure entraînent des changements du volume de la chambre barométrique; il en est tenu compte dans les calculs grâce à un calibrage approprié.

Les résultats sont montrés par le graphique de la figure 1, où les temps sont en abscisses et les volumes d'oxygène dégagés en ordonnées.

Avec les mêmes valeurs on a calculé pour un certain nombre de points le facteur K de l'équation des réactions monomoléculaires, tableau I.

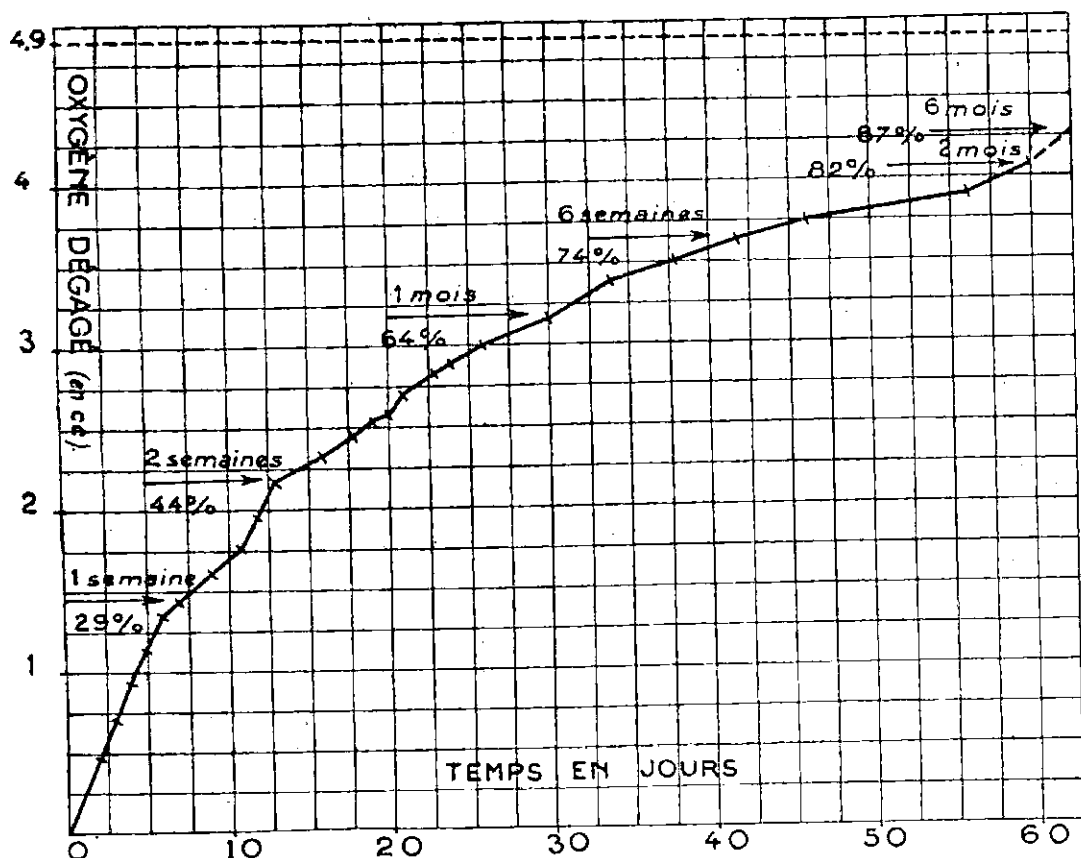


Fig. 1. — Dissociation spontanée à froid du photooxydiphenyl-9.10-diméthoxy-1.4-anthracène

t	v	K
2	0,45	0,021
3	0,70	0,022
4	0,92	0,022
5	1,13	0,022
6	1,35	0,023
7	1,44	0,021
9	1,62	0,019
11	1,76	0,018
12	1,96	0,018
13	2,16	0,019
16	2,33	0,0175
18	2,45	0,017
24	2,87	0,016
30	3,15	0,015

TABLEAU I. — Valeurs du facteur K calculées (logarithmes vulgaires) pour diverses durées de l'expérience, d'après l'équation

$$K = \frac{\log V - \log (V-v)}{t}$$

V = volume théorique d'oxygène en cm^3

v = volume dégagé

t = temps en jours.

Action du photooxyde sur le tétraphénylnaphtacène.

On a scellé sous vide une solution en benzène (5 cm^3) de 0,05 g de photooxyde et 0,016 g de tétraphénylnaphtacène, soit 4 molécules de photooxyde pour 1 molécule d'hydrocarbure; un témoin

de même concentration en tétraphénylnaphtacène a été enfermé sous vide également. Après 1 mois à l'obscurité le premier tube manifestait la coloration rose du corps naphtacénique avec une intensité comparable à celle du témoin, alors que s'il y avait eu simple transfert d'oxygène activé, la coloration rose aurait disparu vers le dixième jour : donc pas d'action apparente.

Action du photooxyde sur l'hydrogène gazeux.

Dans deux tubes barométriques on introduit de l'hydrogène purifié, à une pression voisine de la normale; dans l'un on avait introduit 0,1035 de photooxyde pour un volume de l'ordre de 15 cm³. Le volume gazeux du tube à photooxyde augmente, au lieu de diminuer, comme il en serait arrivé au cas d'une combinaison de l'oxygène « naissant » avec l'hydrogène (H₂O ou H₂O₂) : donc pas d'action apparente.

Cette expérience et la précédente ne sont concluantes que pour le gros du phénomène : elles indiquent qu'il n'y a pas eu d'action massive de l'oxygène libéré, le seul point qui nous intéressait pour le moment. Mais elles sont muettes sur l'éventualité d'une faible action; s'il y avait lieu, celle-ci devrait être recherchée par une autre technique.

Action du photooxyde sur la plaque photographique.

La poudre de photooxyde, préalablement desséchée, est déposée à l'obscurité complète directement *sur la gélatine* d'une plaque sensible. En révélant le cliché au bout de 48 heures on observe des taches nettes, alors que la plaque témoin ayant reçu le diméthoxydiphénylanthracène non photooxydé est restée vierge.

Le même essai avec dépôt *sur le côté verre* a donné encore des taches aussi nettes, mais peut-être moins fortes que les précédentes.

On a recommencé avec des poses beaucoup plus longues (48 jours) et des résultats similaires.

Comme contrôle, on a exposé pendant la même longue durée, mais exclusivement sur la face gélatine, les photooxydes suivants : mésodiphénylanthracène, tétraphénylnaphtacène, diméthoxy-2.6-diphényl-9.10-anthracène. Aucun d'eux n'a donné de taches.

Enfin, pour écarter l'action d'une luminescence, on a enveloppé un peu de photooxyde dans du papier noir, celui qui sert à protéger les plaques elles-mêmes, puis on l'a mis sur le côté gélatine; des taches étaient très visibles après treize jours et huit jours. C'était la preuve d'une diffusion d'une vapeur ou d'un gaz actifs sur la couche sensible.

Expériences de luminescence.

Le photooxyde est spontanément luminescent à la température ordinaire. Cependant la lueur est faible : elle n'est perceptible qu'après un assez long repos des yeux à l'obscurité, au moins 20 minutes. Beaucoup plus visible est la luminosité en solution, où

tous les points de la masse sont émetteurs sans se masquer mutuellement. Enfin à la température de 80° l'intensité lumineuse augmente considérablement et le séjour préalable à l'obscurité n'est plus nécessaire pour voir le phénomène.

Diméthoxy-1.8-anthraquinone, $C_{16}H_{12}O_4$. — On méthyle la dihydroxy - 1.8 - anthraquinone (chrysazone) par le procédé décrit ci-dessus; le rendement est de 80 0/0. Aiguilles jaunes, fondant instantanément à 223-224° [219°: D.R.P. (9); 221°, Fischer et Gross (10)].

Diphényl-9.10-dihydroxy - 9.10 - dihydro - 9.10 - diméthoxy - 1.8 - anthracènes (diquinols diphénylés) stéréoisomères, $C_{28}H_{24}O_4$. — On phényle par le bromure de phénylmagnésium l'anthraquinone précédente. Comme pour toutes les opérations similaires, il faut opérer énergiquement en faisant tomber le produit en solution toluénique bouillante dans une solution toluénique concentrée et chaude du réactif de Grignard. Il apparaît d'abord une coloration rouge, fugace, qui tourne au vert clair; on chauffe vers 100° pendant 1 heure et demie. On purifie par cristallisation dans 30 parties de benzène. Pour un gramme de quinone, dissoute dans 100 cm³ de toluène et traitée par un magnésien concentré (1 g Mg, 7 g C_6H_5Br , 35 cm³ éther, puis, après concentration 10 cm³ toluène), on obtient 1,35 g de produit brut, soit 80 0/0 environ, et 1 g environ de produit purifié (mélange des stéréoisomères), soit 60 0/0.

La séparation des isomères se fait en épuisant par l'acétone à froid les cristaux purifiés, la forme en octaèdres reste comme résidu. Les premières liqueurs acétoniques, qui contiennent le plus de forme en aiguilles sont évaporées et le résidu est purifié dans le benzène par chaud et froid. Les résidus des autres fractions acétoniques sont rassemblés et soumis au même traitement que le produit primitif.

Isomère en octaèdres. — Corps incolore, fondant instantanément à 271-272°, peu soluble dans les solvants usuels. Composition: C = 79,09 0/0 et H = 5,71 0/0; théorie pour $C_{28}H_{24}O_4$ = 79,20 et 5,70.

Isomère en aiguilles. — Corps incolore, fondant instantanément à 306-307°, assez soluble dans les solvants: éther, benzène et surtout acétone. Composition: C = 79,12 0/0 et H = 5,62 0/0.

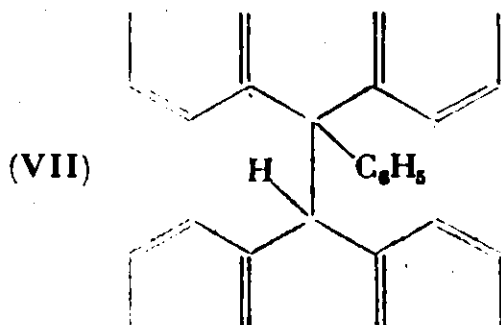
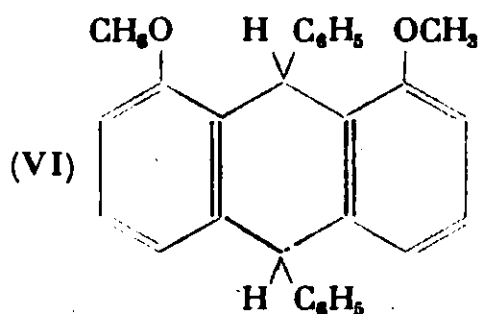
Le mélange des deux fond dans un intervalle mal défini vers 250-260°.

Tous les deux se réduisent facilement en donnant l'anthracène correspondant.

Diphényl-9.10-diméthoxy-1.8-anthracène ($C_{28}H_{22}O_2$), III. — On le prépare comme l'isomère 1.4 et on le purifie dans un mélange benzène 1, acide acétique 3. Le corps est en tables jaune pâle, fondant instantanément à 212-213°, très soluble dans le benzène, le sulfure de carbone et l'éther, peu soluble dans l'acide acétique et l'alcool. La solution sulfocarbonique a une coloration plus prononcée que les autres. Il est à signaler que, contrairement à ce qui a lieu pour ses isomères, les solutions de ce corps n'ont qu'une fluorescence peu marquée, visible seulement soit au foyer

d'une lentille sous éclairage solaire, soit directement à l'arc électrique. Composition : C = 86,13 0/0, H = 5,73 0/0; théorie pour $C_{28}H_{22}O_2$: 86,12 et 5,68.

Hydrures. — Quelques essais de déméthylation par l'acide bromhydrique n'ont pas abouti. Avec l'acide iodhydrique gazeux ou en solution aqueuse saturée, on a obtenu deux produits incolores, dont les cristaux ne retiennent pas de solvant. On aurait pu les considérer comme les deux dihydrures diastéréoisomères, VI; mais l'un d'eux seul (fus. instantanée : 229-230°) a la composition requise : C = 85,53 0/0, H = 6,26 0/0; théorie pour $C_{28}H_{24}O_2$: 85,67 et 6,17. La composition du second (fus. instantanée : 189-190°) se rapproche de celle d'un produit formé par hydruration,



mais avec doublement de la formule et perte d'un phényle par deux molécules, VII par exemple : C = 84,70 et 84,89 0/0, H = 6,05 et 6,20; théorie pour $C_{56}H_{42}O_4$: 84,95 et 5,99. S'il en était ainsi ce deuxième corps serait un dérivé du mésotétrahydrodianthrane.

Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.8-anthracène ($C_{28}H_{22}O_4$). — En sulfure de carbone, comme ceux de ses isomères que nous avons étudiés, le corps diméthoxylé-1.8 est très altérable à la lumière. Même par temps couvert, au mois de décembre, la solution sulfo-carbonique à 0,5 g par litre brunit en peu de temps avec formation de résines.

En éther le photooxyde se forme bien, mais avec une extrême lenteur; l'irradiation a duré 5 jours (en décembre). Une telle préparation n'est possible que parce que l'anthracénique reste inaltéré dans ce deuxième solvant. Le peroxyde se dépose cristallisé sur les parois, où on le récolte chaque jour. C'est une poudre teintée en rouge par une impureté dont il a été impossible de la séparer, à cause de son insolubilité dans l'éther. Tel quel, ce produit brut se dissocie vers 215° en donnant un rendement de 72 0/0 en oxygène libre. Le résidu, chauffé sous haut vide, sublime en cristaux identiques à ceux de l'anthracénique initial.

L'addition de sulfure de carbone, à raison de 10 0/0 en volume, raccourcit considérablement la durée de la photooxydation en la ramenant à moins d'une demi-heure, mais en diminuant le rendement par formation de résines.

Diméthoxy-1.5-anthraquinone ($C_{18}H_{12}O_4$). — On l'a préparée comme son isomère-1.8 par méthylation de la dihydroxy-1.5-anthraquinone (anthrarufone); le rendement est de 75 0/0.

Aiguilles jaunes fondant instantanément à 241-242°. [236-238° : Attree et Perkin (6); 241° : de Barry-Barnett et Goodway (11); 232-234° : Freund et Achenbach (12); 236° D.R.P. (9)].

Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-1.5-anthracène (diquinol), $C_{28}H_{24}O_4$. — La technique est la même que pour les diquinols diméthoxylés 1.8, mais ici on n'a isolé qu'un seul corps, avec un rendement de 60 0/0, après purification dans 20 parties de benzène. Le produit est en tables incolores, retenant une molécule de solvant et fondant instantanément, après chauffage sous vide, à 225-226°. Composition : perte de poids sous vide à 100° : 15,91 0/0 : théorie pour une molécule de benzène : 15,54. Composition : C = 79,80 0/0 et H = 5,72 0/0; théorie pour $C_{28}H_{24}O_4$ = 79,20 et 5,70.

Diphényl-9.10-diméthoxy-1.5-anthracène, $C_{28}H_{24}O_2$, IV. — On le prépare comme ses isomères en le purifiant ensuite dans 40 parties d'un mélange à parties égales de benzène et acide acétique; le rendement est de 85 0/0. Il est en prismes jaunes fondant instantanément à 284-285°; ses solutions ont une fluorescence bleue. L'acide iodhydrique gazeux est sans action. Composition : C = 85,88 0/0 et H = 5,67 0/0; théorie pour $C_{28}H_{24}O_2$ = 86,12 et 5,68.

Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.5-anthracène, $C_{28}H_{24}O_4$. — Ce corps n'a pas été obtenu malgré de nombreuses tentatives d'irradiation dans le sulfure de carbone, l'éther, le benzène et dans des mélanges en proportions variées de sulfure de carbone et d'éther. Déjà au bout de trois minutes dans le sulfure de carbone il apparaît des résines; au contraire le produit reste inaltéré pendant 7 jours d'irradiation dans l'éther. Nous nous proposons de reprendre cette préparation sur d'autres données.

Diméthoxy-2.6-anthraquinone, $C_{18}H_{12}O_4$. — Elle a été préparée elle aussi par méthylation de la dihydroxy-2.6-anthraquinone (ac. anthraflavique); le rendement est de 95 0/0. Aiguilles jaunes fondant instantanément à 256-257° [247-248° : Schunk et Roemer (13); 250° : D.R.P. (9)].

Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-2.6-anthracène (diquinol), $C_{28}H_{24}O_4$. — Pour ce quinol la phénylation doit être plus modérée que pour les autres, sinon il y a passage à l'hydrocarbure diméthoxylé (*) : on se contente d'un chauffage à 70° pendant une heure. Le rendement est relativement faible, 50 0/0, mais si l'on a en vue la préparation du diphényldiméthoxyanthracène on peut en récupérer dans des proportions non négligeables, 20 0/0, en soumettant les huiles résiduelles au traitement par l'iodure : on obtient ainsi à la fois l'hydrocarbure préformé et celui qui provient de la transformation des restes de quinol. La purification habituelle au benzène doit être complétée par un lavage au dioxane qui élimine une matière colorante jaune, sans doute l'hydrocarbure diméthoxylé. Le produit est en cristaux incolores, fondant de manière peu nette vers 238°; le produit

(*) Pour les raisons de cette production d'hydrocarbures accompagnant la formation des quinols, voir un travail approfondi d'ALLEN et BELL (16).

jaunit à partir de 150°. Ce corps retient fortement les solvants : le dioxane se fixe en proportions un peu supérieures à une molécule (21,95 0/0; théorie pour une molécule de dioxane : 17, 19) et il ne part qu'à 150° sous vide, avec notable décomposition. Cristallisé en acétone, le produit perd 22,05 0/0 de son poids à 100° (théorie pour 2 molécules d'acétone : 21,5 0/0); après élimination du solvant, il fond instantanément à 241-242°.

Diphényl-9.10-diméthoxy-2.6-anthracène, $C_{28}H_{22}O_2$, V. — Le rendement de la préparation est de 70 0/0, après purification dans 10 parties de benzène. Le corps est en prismes jaunes et fond instantanément à 256-257°. Comme ce point de fusion est identique à celui de l'antraquinone diméthoxylée initiale, on a déterminé le point de fusion du mélange et constaté une dépression de l'ordre de 20°. Les solutions sont fortement fluorescentes. Composition : C = 86,48 0/0 et H = 5,69 0/0; théorie pour $C_{28}H_{22}O_2$ = 86,12 et 5,68.

Photooxydiphényl-9.10-diméthoxy-2.6-anthracène, $C_{28}H_{22}O_4$. — Par irradiation en sulfure de carbone le produit se résinifie et en éther il reste inaltéré. On a réussi à former le photooxyde en solution à 1 g par litre dans un mélange de sulfure de carbone 90 et éther 10 en volumes; on arrête l'action de la lumière avant la fin de la photooxydation pour éviter d'avoir trop de résine (environ 1 heure et demie): le rendement a été de 50 0/0 seulement en produit brut. Après purification dans le sulfure de carbone, le produit se présente en prismes incolores; dans l'éther, où il est peu soluble, il se dépose en petits cubes. Il ne retient pas de solvant.

La dissociation thermique a lieu à 170°-180°; dégage 97 0/0 d'oxygène libre et laisse comme résidu l'hydrocarbure diméthoxylé sensiblement pur.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, **208**, 1822.
- (2) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *C. B.*, 1939, **200**, 516.
- (3) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C.-L. BUTLER, *C. R.*, 1926, **188**, 101.
- (4) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 829.
- (5) M. LUCIUS et BRUNING, *D. R. P.*, 242.379.
- (6) G.-F. ATTREE et A.-G. PERKIN, *Chem. Soc.*, 1931, 165.
- (7) K. LAGODZINSKI et A. BUGEAC, *Ber.*, 1895, **28**, 117.
- (8) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *C. R.*, 1941, **212**, 270.
- (9) M. LUCIUS et BRUNING, *D. R. P.*, 1904, 167.699.
- (10) O. FISCHER et H. GROSS, *J. prakt.* (2), 1911, **84**, 382.
- (11) E. DE BARRY-BARNETT et N. F. GOODWAY, *Ber.*, 1930, **68**, 3049.
- (12) M. FREUND et F. ACHENBACH, *Ber.*, 1910, **48**, 3260.
- (13) E. SCHUNK et H. ROEMER, *Ber.*, 1876, **9**, 383.
- (14) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 2055.
- (15) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *C. R.*, 1937, **204**, 127.
- (16) C. F. H. ALLEN et Alan BELL, *Am. Chem. Soc.*, 1940, **82**, 2408.

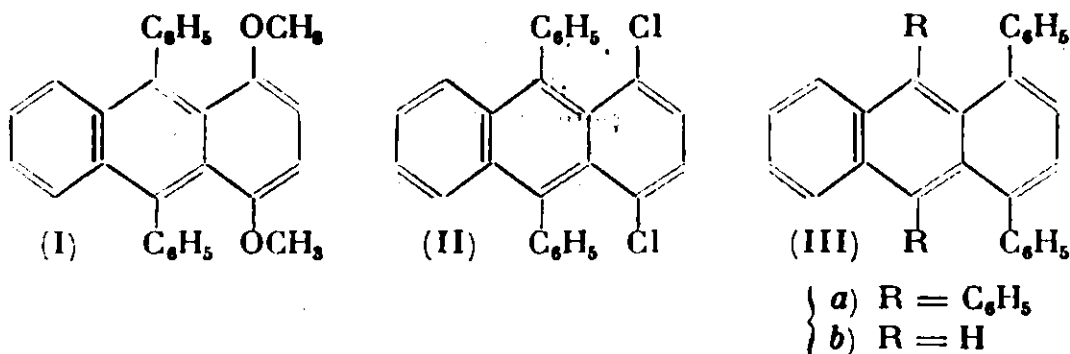
(Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 22. — L'union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydes d'anthracènes bisubstitués en 1-4, par MM. Charles DUFRAISSE et Léon VELLUZ.

(7.8.41.)

On a préparé les photooxydes de corps anthracéniques chlorés ou phénylés en 1.4 : diphényl-9.10-dichloro-1.4-anthracène, tétraphényl-1.4.9.10-anthracène et diphényl-1.4-anthracène. Aucun d'eux ne s'est montré plus facilement dissociable que le photooxyde non substitué en 1 et 4. Il en est conclu que la propriété mobilisante exercée sur l'oxygène par les méthoxyles en 1 et 4 ne doit pas être rapportée à leur électro-négativité, pas plus qu'à leur action affaiblissante sur la quatrième valence des mésocarbones, mais plutôt à leur influence sur l'état mésomère de la molécule.

Ce travail a pour objet de rechercher si des substituants autres que le méthoxyle ne jouiraient pas, comme ce dernier quand il est en positions 1 et 4, I, du pouvoir de mobiliser l'oxygène des photooxyanthracènes (1 et 1 bis). Nous nous sommes adressés à deux substituants : le chlore et le phényle, qui permettaient de mettre en relief deux sortes d'influences, celle de l'électronégativité et celle du relâchement des liaisons en méso. On pouvait attendre, en effet, de l'électronégativité une action répulsive vis-à-vis de l'oxygène, d'où un décrochement plus facile de cet élément : s'il en était ainsi, le chlore, II, abaisserait la température de dissociation du photooxyde. Il en serait de même si l'on réussissait à rendre moins solide l'union de l'oxygène au carbone méso. Un pareil effet devrait être attendu de la substitution par les phényles, III, en raison de l'analogie avec ce qui passe chez les triarylméthyles, puisque, d'une part, le carbone méso est un véritable carbone triarylméthylrique (2), et que, d'autre part, les phényles en para affaiblissent la quatrième valence du carbone triphénylméthylrique au point de rendre intégralement dissociable à froid



l'hexadiphénylthane. Sans doute, dans les anthracènes diphénylés en 1.4, les phényles sont en ortho et non en para, vis-à-vis des carbones triarylméthylriques, mais les deux positions ont bien

souvent des répercussions analogues sur la mobilité des groupements.

L'expérience n'a pas confirmé ces vues : le chlore ni le phényle en 1.4 n'ont le pouvoir de rendre plus labile l'oxygène des photo-oxyanthracènes : leur influence serait même plutôt de sens opposé.

Il s'ensuit que la curieuse propriété mobilisante exercée vis-à-vis de l'oxygène par les méthoxyles ne doit pas être rapportée à leur électronégativité, non plus qu'à leur action affaiblissante sur la quatrième valence des mésocarbonnes. Nous nous préoccupons de rattacher cet effet à la notion de mésomérie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide [hydroxy-2'-chloro-5'-benzoyl]-2-benzoïque, $C_{14}H_7O_4Cl$. — Il a été obtenu, suivant la technique de Ullmann et Conzetti (3), par condensation de l'anhydride phtalique sur le *p*-chlorophénol. On purifie dans 30 parties de benzène : rendement 56 0/0 en cristaux incolores, fondant instantanément à 201-202°. [202° : Ullmann et Conzetti (3)].

Hydroxy-1-chloro-4-anthraquinone, $C_{14}H_7O_2Cl$. — Il s'en forme quand on cyclise, suivant les mêmes auteurs, l'acide précédent par l'acide sulfurique. Néanmoins ayant rencontré quelques difficultés à mettre au point la technique, nous avons donné la préférence au procédé de Waldmann (4) qui revient à faire en un seul temps la condensation et la cyclisation, et qui donne sans peine un rendement de 50 0/0. Purifié dans l'acide acétique, le produit se présente en aiguilles jaune orangé fondant instantanément à 193-194° [193° : Ullmann et Conzetti (3); 193-194° : Waldmann (4)].

Dichloro-1.4-anthraquinone, $C_{14}H_5O_2Cl_2$. — On remplace l'oxydryle par un chlore dans la quinone précédente en la traitant par PCl_5 à 160° pendant 3 heures (3). L'opération s'est montrée assez irrégulière : quand elle marche bien, elle donne un rendement de 50 0/0. Cristaux jaunes, fondant instantanément à 186-187° [187° : Ullmann et Conzetti (3)].

Avant d'utiliser cette méthode détournée, plutôt longue, nous avons passé un certain temps à essayer de mettre au point le procédé direct de Phillips (5), retouché par Kogan et Ganina (6), et qui consiste à condenser l'anhydride phtalique sur le *p*-dichlorobenzène. Pour des raisons qui nous échappent, nous n'avons réussi qu'avec beaucoup de peine à obtenir un produit convenable, mais avec un rendement inacceptable.

Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-dichloro-1.4-anthracène (diquinol), $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$. — Ce corps a été préparé comme les analogues par phénylation de la dichloroanthraquinone, avec un rendement de 45 0/0. Cristaux incolores fondant avec décomposition vers 215°. Composition : C = 71,37 0/0 et H = 4,29 0/0; théorie pour $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$ = 72,03 et 4,19.

Diphényl-9.10-dichloro-1.4-anthracène, $C_{26}H_{16}Cl_2$, II. — Produit de la réduction du diquinol par IK dans les conditions habituelles ; il se présente en aiguilles jaunes fondant à 178-179°. Composition :

C = 77,30 0/0, H = 4,04 0/0; théorie pour $C_{26}H_{16}Cl_2$: 78,15 et 4,04.

Photooxy-diphényl-9.10-dichloro-1.4-anthracène, $C_{26}H_{16}Cl_2O_2$. — On l'obtient par irradiation (une heure environ) en solution sulfocarbonique à 1 g pour 1.000 cm³. La purification est difficile: on n'a pas réussi à décolorer le produit. La dissociation a lieu à 195-200° avec un rendement en oxygène de 77 0/0, donc notablement inférieur à celui du photooxyde simple, non chloré, pour lequel Ch. Dufraisse et J. Le Bras avaient trouvé un rendement de 95 0/0 (7).

Photooxytétraphényl-1.4.9.10-anthracène, $C_{38}H_{26}O_2$. — Il se forme par irradiation (deux heures et demie) du tétraphényl-1.4.9.10-anthracène, III (R = C_6H_5) (8), en solution sulfocarbonique à 1 g pour 1.500 cm³. On recristallise dans l'éther. C'est un corps incolore, dissociable à 200-210°, en dégageant 87 0/0 d'oxygène.

Photooxydiphényl-1.4-anthracène, $C_{26}H_{18}O_2$. — La photooxydation du diphényl-1.4-anthracène, III (H = H) (8), est très rapide: elle est terminée en un quart d'heure en solution sulfocarbonique à 1 g pour 1.500 cm³. Le produit est incolore et insoluble dans l'éther. Chauffé, il fond en bouillonnant vers 175°, mais sans dégagement gazeux appréciable: le résidu forme une résine brun rouge. Comme pour le photooxyde précédent, les phényles en 1.4 se comportent plutôt en stabilisateurs du photooxyde, puisque la température de décomposition est notablement plus haute que celle du photooxyanthracène simple [120° d'ap. Ch. Dufraisse et M. Gérard (9)].

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, M. et M^{me} L. VELLUZ, *C. R.*, 1939, **208**, 1822.
- (1 bis) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1942, **9**, 171.
- (2) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 428 et 438.
- (3) F. ULLMANN et A. CONZETTI, *Ber.*, 1920, **58**, 831.
- (4) H. WALDMANN, *J. prakt.*, 1931, **180**, 98.
- (5) MAX PHILLIPS, *Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 3198.
- (6) I. M. KOGAN et T. N. GANINA, *Org. Chem. Ind.* (U. R. S. S.), 1936, **1**, 87.
- (7) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 349.
- (8) Ch. WEIZMAN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, 391 (*).
- (9) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *C. R.*, 1935, **201**, 428.

(Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique.)

(*) Les échantillons nous ont été aimablement procurés par les auteurs, à qui nous adressons nos remerciements.

N° 23. — A propos d'antériorités.

Quelques rectifications nécessaires; par L. PALFRAY

(2.12.1941.)

Dans la publication de recherches nouvelles, on se fait d'ordinaire un point d'honneur de bien situer la question et d'en marquer exactement l'état en citant les antériorités qui s'y rapportent, autant qu'a pu les faire connaître un examen tant soit peu attentif des grands recueils d'extraits. On excusera évidemment des lacunes provenant, par exemple, du fait que dans certains cas, un résultat, présenté incidemment, dans un mémoire, n'aura pas été détaché explicitement dans les Tables.

Par ailleurs, il y a parfois, dans les Extraits, des erreurs matérielles, les unes réjouissantes, les autres dommageables. Traduire « castor oil » par huile de castor, au lieu d'huile de ricin, manifeste quelque candeur, mais exprimer « potasse » par CO_2K_2 , c'est attribuer à l'auteur une belle énormité. Présenter des résultats d'expériences en disant textuellement : j'ai fait ceci, j'ai fait cela, alors que ces résultats sont exposés en détail dans un travail qu'on ne cite pas et qui a été publié dans un grand recueil plusieurs années auparavant, c'est attirer à soi une priorité injustifiée.

Nous croyons donc légitime de rectifier ici quelques erreurs ou omissions relatives à quelques travaux sortis de notre laboratoire, autant pour marquer la priorité de nos publications, que pour redresser quelques erreurs de présentation qui pourraient nous faire taxer de sottise.

I. — Une note a paru aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1939, **209**, 183 : Sur une MÉTHODE DE DOSAGE SOUS FORME D'AMMONIAC DE L'AZOTE DES AMIDES ET DES NITRILES, par L. Palfray, S. Sabetay et S. Rovira. Un extrait de cette note a été publié dans *Chemisches Zentralblatt*, 1940, II, 1057. L'extracteur écrit qu'on traite le corps azoté par CO_2K_2 dans l'alcool benzylique (ou le glycérol). Or, notre texte porte explicitement qu'on emploie la POTASSE BENZYLIQUE à l'ébullition, ce qui, en allemand, devrait se traduire par BENZYLALKOHOLISCHE KALILAUGE ou K-BENZYLAT. Si quelqu'un essayait de reproduire notre réaction par l'emploi du carbonate de potassium, il la trouverait parfaitement inopérante, ce dont aucun chimiste averti ne serait étonné. Pour éviter désormais toute ambiguïté, nous proposons de toujours employer, le cas échéant, le terme de *potasse caustique* au lieu de potasse.

II. — Dans *Seifensieder Zeitung*, 1941, nous trouvons quatre courtes notes, pp. 108, 118, 132 et 141 sur les oxy-aldéhydes du type $\text{R-O-CH}_2\text{-CHO}$, avec les méthodes de préparation, les propriétés, le domaine d'utilisation. Impossible de croire qu'il ne s'agisse pas d'un travail original. Or, tous ces résultats ont été publiés par un élève de notre Laboratoire, qui en a fait l'objet de sa thèse de doctorat : Aldéhydes à poids moléculaire élevé dérivant des α -oxy-acétals. M. Rotbart, *Annales de chimie*, 1934 [11], 1, 439-514.

III. — Dans le même périodique, sous la signature du même auteur, nous trouvons trois autres notes : sur les α et β -ionols et quelques esters qui en dérivent : *Seifensieder Zeitung*, 1941, pp. 431, 441 et 449. Aucune indication ne permet de penser qu'ils aient déjà été préparés et étudiés. Or, nous avons publié à ce sujet une note aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences : *Hydrogénation catalytique de l' α -ionone; α -ionol, etc.*, par L. Palfray, S. Sabetay et J. Kandel, *C. R.* 1936, **203**, 1376, et tous les détails de préparation ont été publiés dans la thèse de doctorat de J. Kandel, parue aux *Annales de chimie*, 1939, [11], **11** : α -ionol, p. 113; β -ionol, p. 115; éthers et esters, pp. 129 à 138.

IV. — Dans un mémoire de *Helv. chim. Acta*, 1941, **23**, p. 586, Karrer, Geiger, Ruegger et Schwab, décrivent la préparation de l'alcool β -naphtyléthylique primaire à partir du β -bromonaphtalène et de l'oxyde d'éthylène. A vrai dire, il y a ici une indication de source, mais très incomplète et, de plus, erronée. Une note de bas de page indique en effet : *Vgl. C. R.* **197**, 1130 (1937), sans nom d'auteur, sans titre. Or, le tome **197** des Comptes-Rendus a paru en 1933. A 1937, correspondent les tomes **204** et **205**. Si le nom d'auteur avait été donné, un simple recoupement eut réparé l'erreur. En réalité il s'agit d'une note sur l'alcool β -phényléthylique primaire et le β -vinylnaphtalène. D. Sontag, *C. R.* 1933, **197**, 1130, reproduite et développée dans la thèse de doctorat de Mlle Sontag, insérée aux *Annales de chimie*, 1934, [11], **1**. Aux pages 407-413 se trouvent exposés tous les détails de la préparation reproduite par Karrer.

* * *

Précisons d'ailleurs que ces divers travaux ont fait l'objet d'extraits parus au *Zentralblatt*.

Mlle Sontag, *Z. B.*, 1934, I, 544; M. Rotbart, *Z. B.*, I, 1934, 539 et II, 2063; J. Kandel, *Z. R.*, 1937, I, 4094 et 1939, II, 4459.

Ils ne sauraient donc passer pour avoir été insuffisamment publiés.

N° 24 — Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle; par MM. FLUCHAIRE et F. CHAMBRET.

(28.11.1941.)

Les auteurs ont hydrogéné le cyanure de benzyle en présence de nickel de Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique. Le rendement en β -phényléthylamine n'a pas dépassé 65 0/0.

Dans deux communications (1) (2), M. Paty a mentionné la transformation quantitative de l'acétonitrile et du cyanure de

benzyle respectivement en monoéthylamine et en β -phényléthylamine par hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney, à température ordinaire et sous pression atmosphérique.

Ces travaux n'ont pas tardé à être cités dans la littérature chimique (3) (4) (5).

Surpris par le fait que le choix de conditions aussi simples ait permis d'obtenir une transformation quantitative en amine primaire, alors que de nombreuses recherches faites dans ce but n'avaient pas abouti à ce résultat (6) (7) (8) (9), nous avons repris l'étude de l'hydrogénation du cyanure de benzyle, à la lumière des communications de M. Paty.

Ces communications n'étant que des extraits des procès-verbaux de séances sont très succinctes. Elles indiquent simplement que l'hydrogénation est faite en une heure, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, en présence de nickel Raney. Elles ne font pas mention, entre autres, du mode de préparation du catalyseur, de sa proportion, de l'emploi d'un solvant, de l'appareil utilisé. Nous avons élaboré un mode opératoire que nous décrivons dans la partie expérimentale ci-dessous et que nous supposons s'approcher de celui de M. Paty.

Nos essais, résumés dans un tableau à la fin de cette note, n'ont pas abouti à un rendement supérieur à 65 0/0 de la théorie en amine primaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Appareillage.* — On effectue l'hydrogénation dans un réfrigérant à 5 boules en verre pyrex. La réfrigération est assurée par un courant d'eau traversant le tube à boules; la chambre extérieure constitue la chambre d'hydrogénation, dont la capacité est de 500 cm³. Cet appareil est disposé sur une machine à secousses qui l'agite perpendiculairement à son axe à raison de 300 cycles à la minute.

2° *Préparation du catalyseur.* — On introduit, par petites portions, 29,2 g d'alliage nickel-aluminium à 40 0/0 Ni (ou 39 g d'alliage à 30 0/0 Ni) dans 300 cm³ (ou 390 cm³) de soude à 36° Bé; on laisse le tout pendant une demi-heure au bain-marie, puis lave une vingtaine de fois par décantation avec 300-400 cm³ d'eau distillée chaque fois, jusqu'à neutralité à la phénolphtaléine des eaux de lavage.

On lave ensuite à plusieurs reprises avec 50 cm³ d'alcool à 95° jusqu'à ce que la densité du décantat soit sensiblement la même que celle de l'alcool utilisé. Le dernier alcool est laissé sur le nickel. Chaque préparation ainsi effectuée renferme 11,7 g de nickel et une quantité d'alcool déterminée par différence.

3° *Description d'une opération type.* — Opération portant sur 11,7 g de cyanure de benzyle (1/10 de molécule).

On charge dans l'appareil le nitrile, le nickel baigné d'alcool préparé comme ci-dessus (11,7 g Ni) et on complète à 105 g la quantité d'alcool. On fait circuler dans le tube intérieur du réfri-

gérant un courant d'eau à 15°. On met la machine à secousses en marche, la chambre catalytique étant reliée à la source d'hydrogène, et on poursuit l'agitation aussi longtemps que l'hydrogène est absorbé.

Le tableau suivant résume la marche de l'opération.

Heure	Volume d'H ₂ absorbé en cm ³	
	Total	en 5 minutes
0 h	0	—
0 h 05	500	500
10	900	400
15	1200	300
40	2700	300
1 h	3700	250
15	4450	250
20	4650	200
25	4700	50
35	4720	10
55	4760	10
2 h	—	0

On vide le contenu du réfrigérant sur filtre à plis. On rince 3 fois le réfrigérant avec 50 cm³ d'alcool et ces alcools sont employés successivement pour le rinçage du nickel sur le filtre. Les filtrats sont réunis. On lave encore le nickel avec 50 cm³ d'alcool et on titre l'alcalinité du filtrat en présence de rouge de méthyle, ce qui demande 1,7 cm³ HCl N/2 et correspond à 0,1 g d'amine primaire.

On distille ensuite l'alcool des solutions au bain-marie sans colonne. L'alcool distillé est titré par HCl N/2 en présence de rouge de méthyle. Il contient 0,365 g de NH₃, correspondant à la formation de 4,5 g d'amine secondaire. Or, on verra que la distillation a fourni 4,2 g d'amine secondaire.

Le résidu de la distillation de l'alcool est transvasé dans un ballon de 20 cm³ avec colonne Vigreux. Chauffage à feu nu. On distille :

1° Alcool.....	E.	76- 80°..	9,9 g	} de la théorie
2° Amine primaire	E.,	72- 78°..	6,2 g soit 51,2 0/0	
3° Amine secondaire	E.,	165-175°..	4,2 g soit 37,5 0/0	
4° Résidu			0,8 g	

4° *Autres essais.* — Nous avons effectué d'autres essais en faisant varier la proportion de catalyseur de 100 à 200 0/0 du poids de nitrile mis en œuvre, en employant des catalyseurs provenant d'alliages à différents titres en nickel, en utilisant de l'alcool absolu à la place de l'alcool à 95°, en opérant à 24-25° au lieu de 15° ou en élevant la concentration $\frac{\text{nitrile}}{\text{solution}}$ de 10 à 20 et

32 0/0. Nous n'avons pas pu dépasser cette concentration de 32 0/0 parce que le mélange devient trop épais.

Le tableau suivant résume les essais les plus typiques :

N° Essai	Teneur en Ni de l'alliage utilisé	Proportion de catalyseur	Concentration nitrile solution	Température	Durée de l'hydrogénation	Rendements en amines		Résidu
						primaire	secondaire	
1	30 0/0	100 0/0	10 0/0	15°	2 h 50	52 0/0	33 0/0	8,5 0/0
2	40 0/0	"	"	"	2 h 25	51,2 0/0	31,2 0/0	6,9 0/0
3	"	"	"	"	2 h	51,2 0/0	37,5 0/0	6,8 0/0
4	"	200 0/0	"	"	1 h 10	47,9 0/0	34,8 0/0	6,0 0/0
5	"	100 0/0	"	"	4 h	47,1 0/0	35,7 0/0	6,8 0/0
6	"	100 0/0	"	24-25°	1 h 10	50,4 0/0	34,8 0/0	9,4 0/0
7	"	100 0/0	20 0/0	"	1 h 10	64,9 0/0	25 0/0	5,2 0/0
8	"	100 0/0	32 0/0	"	2 h 30	61,1 0/0	24,3 0/0	5,4 0/0

(L'essai n° 5 est le seul où le solvant était constitué par de l'alcool absolu).

NOTA. — Les amines primaires ont été redistillées sous la pression atmosphérique. Le point d'ébullition trouvé est de 198-200° (corr.) sous 744-748 m/m.

Le chlorhydrate préparé dans l'alcool absolu fond à 218° (corr.).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. PATY, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1938, **5**, 1276.
- (2) M. PATY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 55.
- (3) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 325.
- (4) R. SCHRÖTER, *Ang. Ch.*, 1941, **54**, 256.
- (5) V. GRIGNARD, *Traité de Ch. Org.*, t. **13**, p. 693.
- (6) H. ADKINS, *Reactions of Hydrogen with organic compounds*, p. 53.
- (7) G. MIGNONAC, *B. F.*, 638.550, du 9-12-26.
- (8) I. G. FARBERINDUSTRIE, *D. B. P.*, 648.297, du 19-5-1933.
- (9) SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, *B. F.*, 866.545, du 2-7-1940.

ERRATA DU NUMÉRO PRÉCÉDENT

- P. 751 dans la formule de la 15^e ligne lire : $e^{-\frac{\Sigma \Phi_p}{RT}}$ $|A| \cdot |B|$
- P. 756 dans les formules : remplacer $!$ par le signe factorielle $!$.
- P. 757 à la 25^e ligne lire : $\log k = \log \alpha + \frac{1}{2} \log T + l \log T - \frac{E}{RT}$.
- P. 762 deux dernières lignes lire : plus précisément pour nous que l'entropie est liée directement au logarithme de la probabilité etc...
- P. 767 6^e ligne dans la formule, lire : α_1 , au lieu de α .
- P. 768 5^e ligne lire : $\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$.
- P. 774 36^e ligne lire : somme ($A_s + B_s$)...
- P. 775 bas de la page : remplacer M par π .
- P. 782 24^e ligne lire : Choc désionisant de deuxième espèce.
- P. 783 dans la formule lire : $\frac{\gamma}{\beta} \frac{1}{\frac{h_v}{e^{kT}} - 1}$.
- P. 799 2^e formule lire : $K_1 = \frac{k_3 k_1}{k_2} = k_1$.
- P. 802 25^e ligne lire : ...assimilée à $3(n - 2)$ vibrateurs (n étant le nombre d'atomes) ayant tous...
- P. 805 10^e ligne lire : que le coefficient thermique ; au lieu de : que le rendement théorique.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 JANVIER 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

A l'unanimité moins une voix, l'Assemblée générale ratifie la décision du Conseil relative au montant de la cotisation, en raison de l'élévation du prix de revient de l'impression du Bulletin.

Désormais la cotisation sera portée à 250 francs pour la France, 335 francs pour l'étranger (tarif n° 1) et 365 francs (tarif n° 2).

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Sont nommés membres de la Société :

MM. NICOLAS, WENDLING, RINDERKNECHT, CHATELET.

Sont présentés pour être membres de la Société :

M^{lle} TCHOUBAR, 2, rue du Lieutenant-Colonel-Deport, Paris, 16^e, présentée par MM. TIFFENEAU et DELABY.

M. DEUX, Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine, 12, rue de l'École-de-Médecine, Paris (6^e), présenté par MM. TIFFENEAU et DELABY.

M. NASSANY (Charles), Assistant de Chimie organique à l'Institut catholique, 126, rue Perronet, Neuilly-sur-Seine, présenté par M. le chanoine PALFRAY et M. SABETAY.

M. LHOSTE (Jean), Ingénieur-Chimiste à la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, 1, rue Paul-Chotard, Paris (15^e), présenté par MM. THESMAR et JOLIBOIS.

M. HUSSON (André), Ingénieur-Chimiste I. C. P., Directeur technique du Consortium de Produits chimiques et d'entretien, 29, rue Émile-Zola, à Bezons (S.-et-O.), présenté par MM. CARRÉ et G. CHAMPETIER.

M. QUIQUEREZ (Joseph), Ingénieur-Chimiste E. C. M., 19 bis, rue du Calvaire, Saint-Cloud (S.-et-O.), présenté par MM. CORNILLOT et DENIVELLE.

M^{lle} BÉZIER (Denise), Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., École de physique et de chimie industrielles de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris (5^e), présentée par MM. CHARLOT et G. CHAMPETIER.

M. SÉGUIN (Paul), ancien élève E. N. S., Agrégé des Sciences

physiques, 4, square Vermeuouse, Paris (5^e), présenté par MM. Ch. PRÉVOST et R. DULOU.

M. TUOT (Marcel), Docteur ès sciences, chargé de recherches, Faculté des sciences, 51, rue Monge, Dijon (Côte-d'Or), présenté par MM. Ch. PRÉVOST et LOMBARD.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Synthèses de composés dérivant du para-bromo-anisol, par Marcel PATY, Docteur ès sciences physiques; Imprimerie Bière, Bordeaux, 1940.

M. R. DELABY, Secrétaire général de la Société Chimique, fait part du décès de Paul FREUNDLER.

J'ai la pénible mission de vous annoncer la mort d'un de nos Collègues les plus dévoués à notre Société, le professeur Paul FREUNDLER, décédé subitement en gare de Rennes le lundi 5 janvier, au cours de son retour à Paris après les vacances de Noël.

Sorti de l'École de Chimie de Genève en 1892, FREUNDLER eut pour maîtres FRIEDEL et LE BEL. Docteur ès sciences en 1894, il fut nommé préparateur au P. C. N. et passa ensuite à l'Institut de Chimie appliquée où il ne tarda pas à être nommé Chef des travaux pratiques, poste où il contribua si heureusement et avec une conscience exemplaire à la formation de tant de générations de chimistes. En 1908, il était nommé Maître de Conférences adjoint à la Faculté des sciences et il termina sa carrière d'enseignement au titre de Professeur au P. C. B.

Au cours de la guerre 1914-1918, ses connaissances approfondies de la technique organique furent utilisées dans plusieurs usines, puis il demanda à partir aux armées comme officier gazier et obtint deux citations ainsi que la Croix de la Légion d'honneur. Dans le dernier conflit, il reprit volontairement du service au titre de Chef de la défense passive d'un de nos départements du Nord de la France.

Ses travaux scientifiques sont presque entièrement du domaine de la Chimie organique. De 1892 à ces dernières années, c'est une suite ininterrompue de recherches sur les esters tartriques, méthyl-adipiques et leur pouvoir rotatoire, les dérivés du furan, les azoïques et leurs multiples transformations, le processus de réduction alcaline des dérivés nitrés aromatiques, l'halogénéation du paraldéhyde, l'acétalisation des aldéhydes halogénés et dans bien d'autres chapitres de la Chimie organique. Une de ses préoccupations constantes fut l'isomérisation optique et à la mort de LE BEL, celui-ci ayant institué la Société Chimique comme légataire universel, FREUNDLER fut chargé de diriger le laboratoire de la Fondation et de continuer les recherches dont LE BEL lui avait tracé le programme. Déjà au laboratoire de FRIEDEL, FREUNDLER avait fait une conférence sur la stéréochimie et il publia vers 1900 un excellent opuscule sur ce sujet dans la collection Scientia. Notons aussi la publication d'un Manuel de travaux pratiques

de Chimie organique dont tous les organiciciens ont consulté avec profit, une première édition avec Justin DUPONT en 1899, la seconde avec Raymond MARQUIS en 1908. Plus tard, il entreprit un autre vaste sujet d'études sur les laminaires des côtes bretonnes et s'attacha à interpréter le rôle fondamental de l'iode dans leur évolution biologique.

Cette œuvre de longue haleine sera développée dans une Notice biographique complète qui paraîtra dans notre Bulletin. Il suffit d'ajouter pour l'instant qu'elles ont été récompensées par l'Institut : prix Cahours et prix Jecker.

Et j'évoquerai en terminant le rôle plus particulier de notre dévoué collègue dans notre groupement. Il n'avait pas hésité à assurer de 1909 à 1912 la fonction de Secrétaire général qui comportait aussi, à l'époque, celle de Rédacteur en chef du Bulletin. C'est seulement après lui et devant l'étendue de la tâche à accomplir que le poste fut scindé, Amand Valeur devenant Secrétaire général et R. Marquis assurant les fonctions de Rédacteur en chef. Le 24 janvier 1912, le Président sortant Auguste Béhal adressait au nom du Conseil des remerciements à Paul FREUNDLER pour les services éminents qu'il avait rendus « tant dans l'administration de la Société que dans la rédaction du Bulletin ». Il fut aussi Vice-Président à deux reprises.

Quant au rôle de Directeur de la Fondation Le Bel, il suffit d'avoir lu les comptes rendus du fonctionnement des laboratoires pour être pénétré du dévouement sans bornes qu'il apportait à l'accomplissement de sa mission. Le 1^{er} janvier, il m'informait de Mur-de-Bretagne, des dispositions qu'il avait prises pour exécuter les décisions arrêtées lors de notre dernier Conseil et relatives à la Fondation. Il est mort sur la brèche et nous nous inclinons devant celui qui restera pour nous un vivant exemple d'un labeur incessant et consciencieux, accompli avec modestie et entrain. Nos collègues de la Section de Rennes l'ont accompagné à sa dernière demeure et ont déposé sur son cercueil l'hommage fleuri de notre Société.

J'adresse à la famille de Paul FREUNDLER la douloureuse expression de nos condoléances attristées.

M. GUILLEMONAT fait un exposé sur « *l'état de nos connaissances sur la chimie du liège* ». Cette conférence, fortement documentée et appuyée sur des travaux de l'auteur a vivement intéressé, l'auditoire aussi bien du point de vue général que par ses à-côtés pratiques dans les difficiles circonstances actuelles. Elle fut longuement applaudie et sera publiée au *Bulletin*.

Le liège est un produit naturel important qui n'a guère attiré l'attention des chimistes depuis la fin du XIX^e siècle. Depuis quelques années, cependant, un très petit nombre de chercheurs ont apporté quelques renseignements nouveaux, mais sans qu'au total plus de 10 % du liège ait été identifié.

Le liège se compose principalement :

I. — De produits extractibles par des solvants organiques convenables. Ils comprennent des substances d'aspect cireux présentant des fonctions acides, alcooliques et cétoniques, ainsi que des tannins. L'ensemble constitue 19 % du liège.

II. — Par traitement par un alcali, du liège privé des céroïdes et des tannins, on obtient après acidification : a) des acides solubles dans l'eau formant 21 % du liège; b) des acides insolubles dans l'eau, constituant 32 % du liège; c) un résidu insoluble dans l'eau et les solvants organiques, qui entre pour 27 % dans la constitution du liège.

Sur chacune de ces fractions, on possède quelques renseignements fragmentaires, auxquels nous ajouterons nos propres constatations. La fraction céroïdique ainsi que les acides insolubles dans l'eau, qui au total forment 45 % du liège, paraissent susceptibles d'applications industrielles que nous avons étudiées avec M. Dupont. Le problème de la constitution du liège présente donc un double intérêt scientifique et industriel et c'est pourquoi une mise au point de nos connaissances sur ce sujet nous a paru utile.

MM. Georges et Maurice DELAVILLE signalent qu'ils travaillent sur ce sujet depuis septembre 1940. Ils confirment les résultats de MM. Dupont et Guillemonat quant à l'extractif du liège; ces résultats sont consignés dans des plis cachetés et dans des brevets déposés à la Direction de la Propriété Industrielle.

M. MONTHÉARD, au nom de M. VAVON et au sien, fait un exposé sur « *l'hydrogénation des semicarbazones et l'oxydation des semicarbazides* ».

On peut hydrogéner par le noir de platine les semicarbazones des aldéhydes et des cétones en semicarbazides correspondantes. Les doubles liaisons, aliphatiques ou benzéniques peuvent également être hydrogénées.

La semicarbazide oxydée par le permanganate en milieu sulfurique donne un azoïque qu'une trace de soude transpose en semicarbazone. Par hydrolyse celle-ci conduit à l'aldéhyde sur la cétone saturée (dans la chaîne ou dans la chaîne et le noyau).

On a ainsi transformé l'aldéhyde benzoïque en aldéhyde cyclohexylformique, l'acétophénone en méthylcyclohexylcétone, la benzylidène-acétone soit en benzylacétone, soit en hexahydrobenzylacétone.

Un mémoire paraîtra au bulletin.

M. BUU-HOÏ, au nom de M. CAGNIANT et au sien, apporte une « *Contribution à l'étude des tensions dans les cycles hydroaromatiques* ».

Les auteurs apportent une contribution à l'étude de l'énolisation des esters β -cétoniques cycliques en fonction des tensions annulaires, et de l'influence de ces tensions sur la formation de quelques cycles.

Société Chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1940.

Présidence de M. DŒUVRE, Président.

Etude sur les réactions chimiques ;
par M. LEMARCHANDS.

Après un bref rappel des notions d'énergie interne, d'énergie libre, de travail extérieur, et d'une définition de l'énergie totale d'un système chimique, M. LEMARCHANDS montre qu'on peut par un classement des réactions chimiques exo-, a- et endothermiques, dénombrer les cas réalisables et irréalisables. Ces réactions ont respectivement une probabilité pour s'effectuer de 0,6-0,33 et 0,2.

L'auteur donne un exemple classique de réaction endothermique réalisable (action du chlorure mercurique sur la potasse, pile de Bugarski), et un exemple de réaction exothermique irréalisable (action de l'azote sur l'hydrogène sulfuré). Il conclut en remarquant qu'il est bon, pour l'étude approfondie de l'évolution des réactions chimiques, d'utiliser les données de la thermodynamique.

Cinétique chimique. Concentrations limites d'inflammation et nombre de cétène.

M. G. REUTENAUER a exposé ses résultats sur les limites d'inflammation spontanée des mélanges cétène- α méthyl-naphtalène, au-dessous de 300°. Il en déduit que la concentration minimum en cétène, permettant l'inflammation, augmente si la teneur en méthyl-naphtalène dépasse 50 0/0. Pour les mélanges faiblement carburés, on peut définir l'inflammabilité relative à partir de la concentration minimum en combustible, pour une pression constante d'oxygène. Cette inflammabilité est proportionnelle à la période d'induction déterminée par Michailova et Neumann, lors de l'inflammation des mélanges cétène-méthyl-naphtalène sous pression. Ces auteurs constatèrent que le nombre de cétène d'un gasoil, calculé à partir de ce délai, est égal au nombre de cétène déterminé par les expériences au moteur. Il est donc possible d'obtenir, par l'étude des concentrations limites d'inflam-

mation, une valeur approchée assez exacte du nombre de cétène d'un combustible.

Le Bureau de la Section de Lyon pour l'année 1941 est ainsi constitué :

Président : M. RIVAT.

Vice-Présidents : MM. CHAMBON et PRETTRE.

Trésorier : M. REMY-GENNETÉ.

Secrétaire : M. COLONGE.

SÉANCE DU 10 FÉVRIER 1941.

Présidence de M. RIVAT, Président.

*La chimie des physiciens et la chimie des chimistes ;
par M. le Professeur J. DUCLAUX.*

Des considérations de nature mécanique ont conduit à admettre, sous une forme plus ou moins précise, que la probabilité d'une configuration de points matériels, était d'autant plus petite que cette configuration possédait une énergie plus grande. Cette conception a conduit, en physique pure, à des succès remarquables tels que la démonstration, par Einstein, de la loi de Van't Hoff (Pression osmotique). Elle se retrouve, sous une forme différente, dans la loi du travail maximum de Berthelot.

Ce sont les physiciens qui ont montré l'inexactitude de cette loi. Il est curieux qu'ils la reprennent sans cesse sous une autre forme, qui n'est peut-être pas sujette aux mêmes objections théoriques, mais qui est tout aussi éloignée de la réalité chimique. C'est ainsi que Pauling (1939) ayant à choisir entre plusieurs formules de constitution possibles pour les protéines, affirme que l'une est à peu près impossible, parce qu'elle correspond à une énergie trop grande. Ce n'est pas un raisonnement de chimiste car, étendu à d'autres cas, il conduirait à nier tout droit à l'existence des corps à transformations fortement exothermiques, tels que l'oxyde de carbone, la pyridine ou les diazoïques.

En réalité, en dehors des cas d'équilibre, les conditions énergétiques ne peuvent aucunement, sous leur forme actuelle, servir à prévoir l'évolution d'un système chimique, ni la nature des produits formés.

Dans certains cas, les écarts avec les prévisions théoriques sont attribuables au frottement chimique et à la nécessité d'une activation. Le système revient alors à la normale sous l'influence d'un catalyseur non spécifique, qui le rapproche de l'état d'équi-

libre thermodynamique. Mais, dans bien d'autres cas, il n'en est pas ainsi. Aucune considération de ce genre ne peut expliquer, par exemple, qu'en brûlant à l'air, le soufre donne SO_2 et non SO_3 .

De même, la catalyse dirigée, de plus en plus employée, ne conduit nullement un système vers son équilibre thermodynamique, et peut même en éloigner certaines parties.

Dans la nature minérale cependant, l'équilibre thermodynamique est grossièrement réalisé, ou du moins tend à l'être. Dans son ensemble, la matière vivante montre une tendance inverse, qui est particulièrement évidente dans le travail humain. Plus l'humanité progresse, et plus, dans tous les domaines, elle s'oriente vers la production de configurations instables. Cette production n'est possible que par le moyen des réactions couplées, qui jouent dans tout le monde organisé, un rôle essentiel, et dont l'homme a beaucoup élargi encore le champ d'application.

Constitution et propriétés des produits mouillants.

M. DUBRISAY, fait un intéressant exposé sur ce problème si important au point de vue scientifique comme au point de vue technique.

SÉANCE DU 3 MARS 1941.

Présidence de M. RIVAT, Président.

Valences de coordination et électrovalences, représentation élémentaire

M. WILMET, à l'aide de nombreux exemples, arrive aux conclusions suivantes :

1° Une liaison entre deux atomes est assurée par deux électrons logés dans une même case quantique, et les deux électrons sont fournis par l'un seulement des deux atomes. Cette liaison est due à une valence de coordination;

2° Si, pour former son doublet, l'atome donneur a emprunté extérieurement un électron ou deux électrons, après liaison, l'ion complexe résultant, aura de ce fait une ou deux valences électro-négatives;

3° Si, pour libérer une case quantique nécessaire à la liaison, l'atome accepteur a abandonné un électron, l'ion complexe résultant aura de ce fait, une valence électropositive.

Seuls peuvent être abandonnés par un atome, les électrons superficiels.

4° Les électrovalences créées en 2° et 3° s'additionnent algébriquement pour former l'électrovalence de l'ion complexe;

5° La liaison entre deux ions est assurée uniquement par les électrovalences, chaque ion ayant une couche superficielle complète à l'octet.

6° La coordination se traduit d'abord, quand cela est possible, par la transformation en octet de la couche superficielle; si la sous-couche inférieure n'est pas complète, elle pourra être complétée par deux ou quatre liaisons de coordination, suivant le nombre de cases quantiques disponibles. Des cases quantiques de cette sous-couche peuvent être vides ou renfermer des électrons célibataires. Le complexe présentera alors, de ce fait, un moment magnétique non nul.

L'expérience semble démontrer, jusqu'à maintenant, que le nombre des liaisons de coordination dans la sous-couche, immédiatement inférieure à la couche superficielle, n'est jamais impair.

Cette manière de concevoir les liaisons, doit permettre d'expliquer la formation des hydrates.

Quelques remarques sur la préparation des hypochlorites à l'état solide. Action du chlore et de l'anhydride hypochloreux sur ces corps.

M. PIERRON expose ce qui suit :

Les hypochlorites solides se préparent facilement par évaporation sous vide de leurs solutions, à condition que celles-ci ne contiennent pas un excès d'alcali, et soient exactement neutralisées.

En présence de l'anhydride hypochloreux, ces hypochlorites solides lui empruntent son oxygène, en se transformant en chlorates; cette réaction est d'autant plus rapide que l'oxyde correspondant à l'hypochlorite a un caractère basique plus accusé.

Le chlore catalyse la transformation des hypochlorites en chlorates, quand l'oxyde correspondant a une forte basicité (Na_2O); plus celle-ci est faible, plus la réaction tend à devenir une simple libération de l'anhydride hypochloreux par le chlore, avec obtention finale du chlorure correspondant (CaO).

L'humidité favorise cependant la première tendance (obtention catalytique du chlorate).

La libération à l'état naissant de petites quantités d'anhydride hypochloreux, en présence d'un grand excès de certains hypochlorites solides, est capable de provoquer par leur action réciproque la formation d'un peu de peroxyde (essai de préparation de l'hypochlorite de potassium).

SÉANCE DU 21 AVRIL 1941.

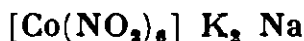
Présidence de M. RIVAT, Président.

*Sur l'attraction des liquides par les solides ;
par M. DUCH.*

L'auteur fait un intéressant exposé de ses travaux sur l'étude des phénomènes capillaires, et de la viscosité des liquides.

Nouvelle méthode gazométrique de dosage du potassium ;
par M. CHAMBON.

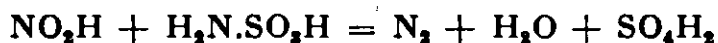
Parmi les nombreuses méthodes de dosage de l'ion potassium, une place importante a été faite à celles qui utilisent son insolubilisation à l'état de cobaltinitrite double de formule :



par l'emploi d'un très gros excès (30 à 50 fois la quantité théorique), de réactif au cobaltinitrite de sodium, en milieu faiblement acétique.

Depuis les travaux d'Addie et Wood, de fréquentes mises au point de méthodes volumétriques et surtout manganimétriques, ont précisé les différentes étapes de la détermination. Celle-ci garde toute sa précision à l'échelle microanalytique (méthode de Zeuliev, Velluz et Griffon).

Un dosage gazométrique rapide et précis peut être réalisé sur le produit de l'hydrolyse alcaline du complexe nitrosocobaltique, en faisant réagir un excès d'acide amino sulfonique (acide sulfonique).



On voit que, à deux atomes de potassium correspondent 6 NO_2H , soit un dégagement de 6 mol. d'azote; à 1 mg de potassium correspond 1,719 cc d'azote. Le volume gazeux considérable donne une grande sensibilité au dosage.

En utilisant environ 10 fois la quantité théorique d'acide sulfamique, le dégagement d'azote est très rapide, et permet l'utilisation d'un uréomètre à mercure par exemple. La précision du dosage, même en microdosage, est supérieure à 3 0/0, et indépendante de solutions titrées.

Les phthalocyanines.

M. DUCLAUX décrit la préparation et les propriétés des phthalocyanines.

Ces matières colorantes, très brillantes et de nuance pure, se forment par union directe de phthalonitrile avec les métaux. La combinaison est fortement exothermique, et les produits obtenus avec un rendement presque quantitatif, ont généralement une très grande stabilité. Beaucoup, par exemple, ceux de Cu ou de Pt, sont sublimables à 550°-560°. Ils résistent à la lumière, aux réactifs chimiques, et forment des laques d'un grand pouvoir couvrant.

La molécule, très symétrique, est très semblable à celle des porphines, qui sont les groupes centraux de la chlorophylle et de l'hémoglobine.

Comme l'hémine, dérivé porphinique, la phthalocyanine de fer a une activité catalasique notable, inhibée par HCN.

Il est remarquable que d'après Fierz-David, le rouge turc qui, lui aussi, très stable, soit non pas une laque, mais un composé défini, cristallisable, sublimable, très voisin par ses propriétés des phtalocyanines avec une molécule symétrique de même forme. Il semble que beaucoup de molécules de ce genre, contenant au centre des atomes métalliques, aient des propriétés exceptionnelles qui pourront sans doute être interprétées par la théorie.

SÉANCE DU 26 MAI 1941.

Présidence de M. RIVAT, Président.

Recherches sur la constitution des mélanges liquides : iode-iodure de potassium, en solutions hydro-alcooliques concentrées.
par M. M. AUMERAS et M^{lle} D. MARCHAND.

Ce travail fait suite à une étude, publiée antérieurement par MM. M. Auméras et A. Ricci (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, t. VI, p. 949), relative à la recherche des polyiodures qui peuvent se former, à l'état solide, dans les solutions hydro-alcooliques d'iode et d'iodure de potassium.

Dans la présente étude, les auteurs se sont proposés de mettre en évidence les combinaisons d'iode et d'iodure qui peuvent se former *en phase liquide*, pour des systèmes analogues, mais de compositions aussi voisines que possible de celle de la teinture d'iode.

La méthode choisie est la méthode dite « des variations continues »; elle a été appliquée en utilisant comme propriétés physico-chimiques, soit la densité, soit la chaleur de mélange. Les auteurs ont dressé la courbe expérimentale des variations de chacune de ces deux propriétés, en fonction de la composition de mélanges, à proportions variables, de deux solutions équimoléculaires d'iode et d'iodure de potassium dans l'alcool à 90°.

La concentration des liqueurs initiales d'iode et d'iodure était de 0,275 molécule-gramme par litre, la température de 11° centigrades.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° En ce qui concerne la densité, la courbe des écarts entre la courbe expérimentale et celle calculée par la règle des mélanges, ne présente qu'un maximum très net, correspondant à une valeur du rapport $\frac{I_2}{KI}$ égale à 1,68. Cette valeur, bien qu'assez différente de 2, pourrait faire envisager l'existence du composé KI_2 .

2° En ce qui concerne la chaleur de mélange, la quantité de chaleur dégagée ne dépendant que de la concentration du composé défini formé, c'est la courbe expérimentale des variations de cette propriété qui doit être consultée.

Cette courbe est plus significative que la précédente. Elle comporte deux maxima qui se placent *très exactement* en des points correspondants aux valeurs 1 et 2 du rapport $\frac{KI}{I_2}$.

L'existence des combinaisons KI_3 et KI_5 apparaît donc comme indubitable.

Le composé KI_3 a été mis en évidence par différents auteurs. Quant à KI_5 , nettement marqué dans le présent travail sur la courbe des variations de la chaleur de mélange, il n'a été signalé que très rarement (Dawson 1908). Il conviendrait sans doute d'admettre que cette forme de combinaison existe de préférence en solutions concentrées.

Cette étude fera l'objet d'un mémoire publié au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

*Essais d'analyse chromatographique des complexes minéraux.
Séparation des isomères cis et trans du chlorure de cobalt-III-dichloro-tétramine;*

par MM. M. AUMÉRAS et I. SOUED.

Ce travail est constitué par des essais d'utilisation de la méthode chromatographique dans le domaine des complexes minéraux où, jusqu'ici, à la connaissance des auteurs, elle n'a jamais été employée dans le dessein de séparer quantitativement les constituants d'un mélange d'isomères à l'état de pureté.

Il était, *à priori*, vraisemblable, que la technique chromatographique qui s'était montrée si féconde dans la chimie des caroténoïdes, des vitamines, des hormones et des matières colorantes, pouvait être employée efficacement pour réaliser l'isolement et l'obtention, à l'état pur, de certains complexes minéraux, notamment ceux de la série du cobalt.

Ces premiers essais ont porté sur la séparation des isomères cis et trans du chlorure de cobalt-III-dichloro-tétramine. Les sels de cette classe ont une importance particulière du fait que ce sont les seuls sels de tétramine pour lesquels l'existence d'une isomérisation cis-trans, est tout à fait hors de doute. On connaît, en effet, deux séries de sels dichlorotétramine, bien distinctes, l'une violette (sels violéo, *cis*), l'autre verte (sels praséo, *trans*); mais outre que la préparation de ces sels purs soit assez longue, et présente parfois des difficultés d'ordre pratique (Gibb et Genth, Werner, Klein, Jorgensen), l'emploi de certains modes d'obtention conduit à des mélanges de sels cis et trans, sur lesquels il était pratiquement impossible, jusqu'ici, d'opérer une séparation rigoureuse.

Les sels de dichloro-tétramine se distinguent, du reste, par une grande instabilité en solution.

Les auteurs ont préparé le chlorure de cobalt-III-dichloro-tétramine (sel *cis*), suivant la méthode proposée par Werner, qui consiste à faire agir l'acide chlorhydrique, en solution dans l'alcool absolu, sur le chlorure de carbonato-tétramine. Le

produit de la réaction est toujours souillé de chlorure praséo (sel *trans*); il se présente, en solution alcoolique, sous la forme d'un liquide bleu, conformément à l'observation de Werner qui signale que des solutions de sel violéo fraîchement préparées, sont bleues, avant de prendre, assez rapidement, une coloration violette.

L'ensemble étant soumis à la séparation chromatographique sur de l'alumine activée, en employant un appareil simplifié dont les auteurs donnent le schéma, on observe sur la colonne absorbante des zones distinctes et superposées, verte et bleue.

Par élution, à l'aide de l'alcool absolu, on recueille dans une série de cristallisoirs, des portions successives du filtrat, et on poursuit l'opération jusqu'au passage d'une solution incolore.

Ces différentes portions du filtrat, évaporées au bain-marie, permettent une séparation intégrale des deux sels *cis* et *trans*, à l'état de pureté; les solutions de tête donnant des cristaux verts, celles de queue des cristaux bleus, qui passent du reste au violet au bout d'un certain temps.

Les résultats d'une grande netteté, font présager que la méthode pourrait être utilement employée pour un grand nombre de séparations analogues.

Action du chlore sur les oxydes métalliques anhydres.

M. PIERRON indique que le chlore réagit sur les oxydes métalliques, si on soumet les produits à un broyage continu pendant tout le cours de l'attaque.

Les produits d'addition dont la formation est le premier stade de cette action, comme dans la bromuration, sont instables et se décomposent toujours, à mesure qu'ils se forment, sous l'action du chlore. Il apparaît donc :

— le chlorate, avec les oxydes les plus basiques, et avec les autres seulement le chlorure.

Recherches sur l'anhydride homophtalique et ses dérivés.

Sur les anhydrides arylidène-homophtaliques.

M. André MEYER communique les résultats de ses recherches, en collaboration avec M^{lle} Suzanne MATHEY, d'une part, M. Bernard NEANT, de l'autre, sur les dérivés de l'anhydride homophtalique. Il rappelle qu'avec R. VITTENET, il a signalé que l'anhydride homophtalique se comporte comme un noyau hétérocyclique particulier, le dicéto-iso-chromane (*Ann. Chim.*, 1932, **17** 365, 372, et 373), et qu'il a observé, personnellement, que celui-ci se condense avec les aldéhydes aromatiques et les nitrosamines aromatiques et hétérocycliques, tandis que l'acide homophtalique ne se condense pas. L'action des aldéhydes aromatiques a été alors étudiée en collaboration avec M^{lle} MATHEY (voir mémoire précité) : cette recherche, retardée par diverses circonstances n'a pu être publiée jusqu'ici.

Or, M. BUU-HOI (*C. R.*, 1940, **211** 330), a préparé par condensation entre l'anhydride homophthalique et les aldéhydes, une série de composés colorés, identiques à ceux préparés par M. MEYER et M^{lle} MATHEY. Cette condensation se fait en solution dans l'anhydride acétique, en présence de pipéridine, par exemple. La coloration varie du jaune à l'orangé.

Ces corps sont facilement hydrolysables en acides correspondants. M. BUU-HOI a obtenu les acides arylidène-homophthaliques, par condensation de l'éther homophthalique avec les aldéhydes en présence d'éthylate de sodium (*C. R.*, 1940, **211**, 563). Par hydrolyse directe, on obtient, au contraire, un mélange d'acides, vraisemblablement stéréoisomères, qu'on peut considérer comme des acides arylcinnamiques ortho-carboxyliques, et qui sont incolores.

Conformément aux prévisions théoriques de MEYER et VITTENET, les produits colorés obtenus avec l'anhydride homophthalique, ou *isocarboxindogénides*, sont plus faiblement colorés que les composés correspondants de l'homophthalimide.

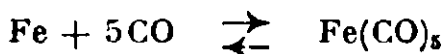
MEYER et NÉANT ont étudié la condensation de l'anhydride homophthalique avec les *p*-nitrosamines aromatiques et les dérivés nitrosés des pyrazolones. On obtient des composés très facilement hydrolysables, rouges ou violets.

SÉANCE DU 30 JUIN 1941.

Présidence de M. RIVAT, Président.

*Au sujet de la validité de l'équation de Nernst;
par M. LEMARCHANDS.*

Dans le but de se rendre compte de la valeur des diverses formes des équations de l'équilibre chimique, l'auteur les a appliquées à l'étude de l'équilibre :



L'équation de van t'Hoff, intégrée (en utilisant les chaleurs spécifiques et la chaleur de réaction à 290° K), fournit une constante d'intégration qui a été calculée à partir des valeurs de la constante d'équilibre, déterminée expérimentalement pour 60, 80, 160, 200 degrés centigrades. Cette constante a été trouvée égale respectivement à — 104,7 — 105,34 — 105,08 — 104,75 (unité : la calorie gr. 15 degrés). Il y a donc un accord remarquable entre l'expérience et le calcul.

Pour utiliser l'équation de Nernst, il a fallu d'abord calculer la constante chimique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Cela a été fait à partir de la courbe des tensions de vapeur : le calcul a fourni le chiffre — 19,51 ;

avec les formules empiriques $\frac{\lambda}{T}$ 0.14 : 3.42; avec l'expression $9.5 \log T - 0.007T$ de Nernst, 3.05. Il existe donc un désaccord fondamental entre les valeurs de la constante chimique.

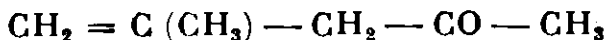
La valeur — 19.51, introduite dans l'équation de Nernst, y fournit des valeurs pour $\log K_p$, différant de 10 unités ! avec celles que donne l'expérience. Alors que l'équation de l'équilibre, tirée de la formule de Van t'Hoff, est en très bon accord avec les résultats expérimentaux, les résultats donnés par celle de Nernst sont en désaccord complet.

Il faut donc n'employer cette équation qu'avec circonspection. Les équilibres faisant intervenir des molécules gazeuses compliquées, ne paraissent pas justiciables de son emploi : les chaleurs spécifiques de ces molécules sont mal connues ou inconnues, les hypothèses faites par Nernst pour l'établissement de sa formule deviennent peut-être inadéquates.

*Réduction de l'oxyde de mésityle
par le butylate secondaire d'aluminium.*

M. DŒUVRE a réalisé cette réduction, en partant d'oxyde de mésityle préparé par distillation lente de diacétone alcool dans lequel avait été préalablement dissous une petite quantité de SO_2 gazeux.

La cétone éthylénique se montre constituée — comme l'ont déjà indiqué G. DUPONT et M^{lle} MENUT — par deux formes isomériques : l'ozonolyse, en particulier, a permis de déceler 8 0/0 de la forme :



La réduction par le butylate exigeant un chauffage de plusieurs heures, conduit à l'alcool éthylénique provenant de la seule réduction du groupe carbonyle. En outre, ils prennent naissance (15 0/0) des hydrocarbures diéniques conjugués, résultant de la déshydratation de cet alcool.

Le mélange d'hydrocarbures comporte au moins deux formes isomériques dont la constitution a été déterminée par ozonolyse, savoir : le méthyl-2 pentadiène-1.3 (80 0/0) et le méthyl-4 pentadiène-1.3 (20 0/0). Le premier provient de la déshydratation en 1.4 de l'alcool non saturé : d'ailleurs la formation du même hydrocarbure à partir du même alcool, subissant l'action du bromhydrate d'aniline, a déjà été observée par les deux chimistes précités

Sur les dérivés de la méthyl-1 cyclopentène-1 ol-2 one-3.

M. J. LICHTENBERGER expose ce qui suit :

Avec la collaboration de M. M. NAFTALI, certains éthers de la méthylcyclopenténolone en question, de la forme 1, ont été

préparées en vue de comparer leurs aptitudes odorantes à celles de la dihydrojasnone (II), ou de produits voisins.

L'éther méthylque avait déjà été décrit par ROJAHN et RUHL (*Arch. der Pharm.*, 1926, 284, 211). Les éthers éthylique, *n*.propylique, *n*.butylique, *n*. et iso-amyliques, benzylique, ont été obtenus par action des halogénures d'alcoyle correspondants sur le dérivé monosodé de la penténolone; leurs caractéristiques figurent au tableau ci-après.

L'odeur des éthers éthylique et *n*.propylique, ne présente pas d'intérêt particulier; par contre, les éthers *n*.butylique, *n*. et iso-amyliques, sont des huiles d'odeur très pénétrante, rappelant, à l'état pur, le céleri, et présentant, à l'état dilué, une indéniable parenté avec l'odeur des jasmones.

Ces éthers ont été ensuite soumis à l'hydrogénation en présence de nickel Raney. Alors que Rojahn et Ruhl (loc. cit.) avaient constaté, dans l'hydrogénation de l'éther méthylque en présence de carbone palladié, la fixation d'une molécule d'hydrogène, venant saturer la double liaison, l'emploi du nickel Raney conduit à la fixation régulière et simultanée de deux molécules d'hydrogène, avec obtention des alcools-éthers de la forme III, qui sont très probablement des mélanges des isomères *cis* et *trans*.

Les caractéristiques de ces alcools-éthers figurent au tableau ci-après. Par rapport à l'éther de départ, l'odeur est nettement améliorée; dans l'ensemble, elle est à la fois plus fleurie, plus camphrée et plus intense, et en particulier pour les dérivés butylique et amylique :

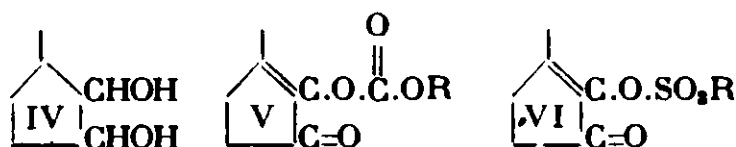
	Ethers de la méthylcyclopenténolone				Produits d'hydrogénation		
	 I C.O.R C=O II $\text{C.C}_6\text{H}_{11}\text{n.}$ C=O III CHOR CHOR						
R =	Eb _x mm	D _x ^{4°}	N _x ^{D°}	Semi-carbazone F.	Eb _x mm	D _x ^{4°}	N _x ^{D°}
-CH ₃	85°-92° (17)	1.0512 (23)	1.4945 (23)	228°-229°	74°-76° (12)	0.9758 (27)	1.4466 (27)
-C ₂ H ₅	76° (5)	1.0040 (25)	1.4797 (25)	208°-209° dec.	56° (1)	0.9494 (24)	1.4429 (24)
-C ₃ H ₇ , <i>n</i> .	86° (4)	0.9908 (21)	1.4790 (21)	173°			
-C ₄ H ₉ , <i>n</i> .	99° (4)	0.9737 (19)	1.4786 (19)	179°	73° (4)	0.9271 (22)	1.4452 (22)
-C ₅ H ₁₁ iso.	103° (5)	0.9519 (26)	1.4738 (26)	146°	83° (4)	0.9164 (22)	1.4473 (22)
-C ₅ H ₁₁ <i>n</i> .	92° (1)	0.9618 (21,5)	1.4738 (21,5)	121°-122°	87° (4)	0.9230 (20)	1.4486 (20)
-CH ₂ C ₆ H ₅	137°-142° (2)	1.0720 (19)	1.5578 (19)	182°			

Pour les éthers de la méthylcyclopenténolone, les R. M. trouvées présentent toujours une légère exaltation par rapport aux R. M.

calculées, attribuable à la présence des deux doubles liaisons conjuguées (à l'exception des dérivés méthylque et benzylique qui présentent des anomalies plus marquées sur lesquelles on reviendra ultérieurement). Les produits d'hydrogénation, par contre, montrent tous une concordance satisfaisante entre R. M. trouvées et calculées.

Par ailleurs, la méthylcyclopenténolone elle-même a été hydrogénée dans les mêmes conditions que les éthers; ici, encore, l'emploi du nickel Raney conduit à la fixation de deux molécules d'hydrogène, avec obtention du diol (IV), déjà préparé par Godchot, Mousseron et Richaud (*C. R.*, 1935, **200**, 1599), par deux autres voies, dont l'une conduit à l'isomère *cis*, et l'autre à l'isomère *trans*.

Par comparaison des propriétés physiques, des bis-phénylurêthanes, bis-*p*.nitrobenzoates, combinaison acétonique, le diol ici obtenu apparaît comme un mélange des deux isomères obtenus isolément par Godchot et ses collaborateurs.



Enfin, quelques esters de la méthylcyclopenténolone, ont été préparés par action des chlorures d'acides correspondants sur le dérivé monosodé de la penténolone, à savoir les carbonates mixtes de la forme V ($R = CH_3$, crist. $F = 53^\circ - 54^\circ$; semi-carbazone $F_{dec.} = 195^\circ - 196^\circ$, et $R = C_6H_5$, crist. $F = 58^\circ$; semi-carbazone F_{240°), et les sulfonates de la forme VI — [$R = -CH_3$ ($F = 51^\circ$); $-C_6H_5$ ($F = 78^\circ$); $-C_6H_4 - CH_3$ p. ($F = 95^\circ - 96^\circ$); $-C_6H_4 - NH_2$ p. ($F = 156^\circ$); $-C_{10}H_7$ B. ($F = 99^\circ - 100^\circ$)].

Le sel de diazonium du *p*.amino-benzènesulfonate donne, par copulation avec une série de phénols et d'amines, des colorants azoïques de teintes rouge et violet foncées.

Il est spécifié que le présent travail, comportant aussi la description de quelques autres dérivés (dérivé dichloré $F = 123^\circ$; dérivé monosodé obtenu en milieu aqueux, et comportant 1 mol. d'eau de cristallisation), a été effectué au cours de l'année scolaire 1938-1939, et que les résultats en sont consignés dans quatre plis cachetés déposés à la Société Industrielle de Mulhouse les 23.12.38, 13.2.39, 19.5.39 et 4.7.39, dont l'ouverture ne peut être actuellement demandée.

Société Chimique de France. — Section de Clermont-Ferrand.

SÉANCE DU 4 MARS 1941.

Présidence de M. Paul CORDIER, Président.

En ouvrant la séance, le Président fait part du décès de M. MULLER, Docteur ès-Sciences physiques, membre de la Société, tombé au Champ d'Honneur en juin 1940 et adresse à M^{me} MULLER, sa mère, au nom de la Société et au sien ses plus sincères et vives condoléances. M. CORDIER évoque la mémoire du professeur CORNEC, membre de la Société Chimique depuis 1909, dont M. KIRRMANN a rappelé devant la Société Chimique de Paris les principales étapes de la carrière scientifique.

Viscosité des mélanges binaires;
par M. HUGEL.

L'auteur passe d'abord en revue les différentes formules proposées pour calculer la viscosité d'un mélange binaire à partir de celle des constituants.

Abstraction faite de la constatation qu'aucune de ces formules ne donne satisfaction, on peut encore leur reprocher qu'elles ne permettent nullement de prévoir l'évolution de la viscosité d'un mélange binaire avec la température. On ne pourra espérer saisir l'ensemble des phénomènes que lorsque l'on tiendra compte du facteur température.

Des exemples frappants se trouvent parmi les mélanges constitués d'une amine aromatique et d'un phénol.

Le maximum de viscosité que l'on observe pour certains de ces mélanges ne se laisse expliquer ni par la fonction basique de l'amine, ni par la fonction acide du phénol; en d'autres termes la formation d'un sel n'est pas une hypothèse satisfaisante.

D'une part, d'après les observations préliminaires, on trouve un maximum de viscosité ou du moins on ne trouve pas de minimum de viscosité dans les cas où les moments dipolaires de l'amine et du phénol ont des valeurs rapprochées.

D'autre part, avec cette propriété des moments dipolaires marche parallèlement la possibilité de former des complexes moléculaires autres que de nature saline. La formation de ces complexes est nettement visible par l'apparition d'une coloration rouge intense dans le mélange fondu.

Cette coloration n'est pas nécessairement stable dans le mélange solidifié.

On a ainsi trouvé que la *p*-chloraniline forme un complexe avec l'ortho-nitrophénol, mais pas avec le *p*-nitrophénol :

Moment dipolaire $\mu \cdot 10^{18}$ *p*-Chloraniline 2,93
O-nitrophénol 3,10
p-nitrophénol 5,05

L'auteur adresse ses meilleurs remerciements à M. TCHERKEZOFF pour l'aide qu'il lui a apportée.

*Forces d'acides éthyléniques α et γ substitués.
Rapport avec leur structure,
par M. RAMBAUD.*

Ayant étudié l'influence de l'introduction d'une fonction acide sur le comportement chimique de diverses substances éthyléniques (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1934, 1, 1206, 1342, 1316) il pouvait être intéressant d'envisager le problème à rebours et d'étudier l'influence de la structure des isomères obtenus sur la fonction acide introduite.

Le coefficient de dissociation électrolytique de divers acides, en solution aqueuse de conductibilité (eau bidistillée Pyrex) fut donc mesurée par la méthode de Kohlrausch, à 25°. Les résultats obtenus figurent en italique dans le tableau ci-dessous, disposé de façon à permettre les comparaisons avec les composés voisins :

k. 10 ⁴ à 25°,	{	A. CH ₂ -CH ₂ =CHX-COOH	1,5	7,5	?	139	106
		B. CH ₂ =CH-CHX-COOH	4	46	80,4	364	?
		C. CH ₂ -CH=CX-COOH (<i>trans</i>)	(2)(*)	?	?	72	?
		D. CH ₂ -XCH=CH-COOH (<i>trans</i>)	(2)	4,31	6,39	7,96	8,52
		E. CH ₂ X-CH ₂ -CH ₂ -COOH	1,5	1,93	?	?	?

X = H OH OCOCH₃ Cl Br

(*) On ne connaît k que pour l'acide cis-crotonique. Sa valeur pour la forme trans peut être prévue comme voisine de 2,

Nota. — La précision du 3^e chiffre est donnée sous réserve.

On peut en déduire :

1° Que pour les acides α substitués du type B et leurs isomères γ substitués du type D, la différence des valeurs de R est d'une netteté telle que la simple mesure de ce coefficient peut constituer un moyen aisé de détermination des structures, lorsque, par exemple, la comparaison des points d'ébullition est impossible;

2° Que « l'effet α » du substituant négatif n'est pas seul à jouer un rôle sur l'acidité. Il faut également envisager un « effet de liaison » tantôt dirigé dans le même sens (comparer A.B) tantôt dans le sens contraire (comparer A.C);

3° Que l'« effet γ » du substituant négatif ne se transmet guère mieux à travers une double liaison, qu'à travers une chaîne saturée.

Ces deux derniers points peuvent aisément s'interpréter comme conséquences des hypothèses émises dans un précédent travail (*loc. cit.*) en admettant que la dissociation électrolytique est favorisée par une résonance générale de la molécule, entravée au contraire par l'impossibilité ou l'improbabilité de cette résonance.

Enfin étant donné la notable différence des coefficients k pour les acides chlorés B et C, et la facilité extrême de la transformation B C sous l'influence des alcalis, on a cherché à suivre cette trans-

formation par des mesures de conductibilité lors de l'addition lente de la sonde pure à des solutions aqueuses de ces acides. On a ainsi été amené à reconnaître les courbes tracées étant, continuellement régulières, que la transposition moléculaire ne pouvait avoir lieu que lorsque le milieu était alcalin. Une conclusion analogue avait été tirée d'ailleurs des résultats d'opérations chimiques. (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1936, 3, 356.)

Sur le dimagnésien 22' du diphényle;
par René GIBERT.

Les deux atomes de brome du dibromo 2-2' diphényle réagissent simultanément sur le magnésium, en donnant un dimagnésien exempt de monomagnésien, même en présence d'un défaut de magnésium.

Dans l'éther, le dimagnésien est obtenu à l'état cristallisé.

L'action de l'eau donne le diphényle (rendement 96 0/0).

La benzophénone donne le bis(diphényl-hydroxyméthyl)2-2'-diphényle (rendement 90 0/0).

Le gaz carbonique ne donne pas l'acide dicarbonique attendu, mais la fluorénone (rendement 60 0/0).

La benzonitrile ne donne pas la dicétone prévue, mais le phényl-9-amino-9-fluorène (47 0/0).

Ces deux dernières réactions mettent en évidence la forte tendance à la fermeture du cycle fluorénique, et s'expliquent simplement si l'on attribue aux magnésiens une formule ionique.

Méthode graphique de détermination de la composition des cristaux mixtes en équilibre avec une solution bisaline et de la glace;
par M. LEHNÉ.

La détermination de la température de sel t_s . (1) pour une solution bisaline permet de tracer la courbe $t_s = f(R)$. Le rapport

$R = \frac{A}{A + B}$ est exprimé en masses ou en molécules. Cette courbe caractérise la manière dont se fait la cristallisation des deux sels aux plus basses températures accessibles.

On détermine la projection de la ligne d'eutexie dans le plan des concentrations en se basant sur la remarque suivante : l'abaissement du point d'eutexie binaire $A + \text{glace}$ par addition d'une quantité p g du sel B est indépendant de l'excès de sel de fond A ne formant pas de mixtes avec B. Tout ensemble répondant à ces conditions est situé sur une même parallèle à des concentrations (diagramme : concentrations pour 100 g H_2O); il donne le même point de fusion de la glace T_g c'est vrai en particulier du point m situé sur la projection de la ligne d'eutexie.

(1) E. CORNEC et M. LEHNÉ, *Bull. Soc. Chim.*, [5] 1939, 3, 2180. *C. R.*, 1939, 209, 1816; M. LEHNÉ, Thèse de doctorat ès Sciences, Strasbourg, 1940.

En ce point on aura $T_g = t_g$. Le point m est donc déterminé par l'intersection de la parallèle avec la droite OR pour laquelle $T_g = t_g$.

Lorsque les deux sels syncrystallisent en toutes proportions des mesures cryoscopiques permettent encore, sans faire d'analyse chimique et sans isoler les cristaux, de déterminer graphiquement la projection dans le plan des concentrations de la ligne d'eutexie. L'intersection d'une droite joignant deux ensembles E_1 , E_2 de même point de glace T_g et de la droite OR ($t_g = T_g$) donne le point m ; en même temps on obtient le point E_3 situé sur la ligne des deux sels (diagramme concentrations pour 100 g solution). Le point E_3 donne la composition des cristaux mixtes en équilibre au point m avec la solution bisaline et la glace. Applications aux couples de sels: ClK-NO₃K; BrK-NO₃K; ClK-BrK.

SÉANCE DU 6 MAI 1941.

Présidence de M. Paul CORDIER, Président.

Conférence de M. le Professeur KIRRMANN sur :

*Les chlorophylles, leur structure chimique,
état actuel de leur synthèse.*

Avec beaucoup d'aisance, sous une forme élégante et avec une grande clarté M. KIRRMANN a exposé l'historique des travaux effectués sur la chlorophylle et a indiqué les principales étapes de la recherche qui ont permis de préciser la constitution des pigments chlorophylliens et d'établir leur structure.

Cette conférence a été particulièrement appréciée de l'auditoire

SÉANCE DU 10 JUIN 1941.

Présidence de M. Paul CORDIER, Président.

*Sur les dimagnésiens symétriques du diphényle (suite);
par René GIBERT.*

Magnésien du dibromo 3-3' diphényle.

On déclenche la réaction du bromure sur le magnésium par addition d'iode, et on l'entretient par un léger chauffage. Insoluble dans l'éther, où il précipite sous forme de pâte, soluble dans le mélange à parties égales d'éther et de benzène.

L'action de l'eau donne le diphenyle (60 0/0). On n'a pas pu caractériser de monobrome diphenyle.

Les réactifs habituels (gaz carbonique, benzonitrile, benzophénone) résinifient le magnésium sans donner de trace de condensation.

Magnésiens du dibromo 4-4' diphenyle et du diiodo 4-4' diphenyle.

On les obtient par la méthode d'entraînement de Grignard, ou en catalysant par une quantité équimoléculaire d'iodure de magnésium, en solution éthero benzénique.

Ils forment une boue verdâtre.

Ils donnent : 1° Par action de l'eau le diphenyle avec des rendements de 50 0/0 environ;

2° Par action du gaz carbonique, l'acide diphenyle dicarbo-
nique 4-4' diphenyle prévu (40 0/0);

3° Par action de la benzophénone, le bis(diphenyl hydroxyméthyl) 4-4' diphenyle prévu (23 0/0) et un produit de réduction de la benzophénone auquel on a attribué la formule d'un éther oxyde de la pinacone.

Sur les antimonocitrates alcalins;

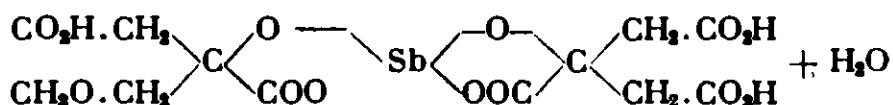
par MM. VOLMAR, GOETTELMAH et ROUCHEY.

Les règles énoncées par MM. VOLMAR et DUQUENOIS (*C. R.*, 1933, **197**, 599) laissaient prévoir que l'acide citrique, α oxyacide tertiaire, renfermant deux autres carboxyles, doit donner facilement avec $\text{Sb}(\text{OH})_3$ un émétique d'une grande stabilité. Ce complexe antimonocitrique a d'ailleurs été déjà signalé par PRENTICE et HARRISON (*Chem. Soc.*, 1895, **67**, 1030) et par DUQUENOIS (Th. Doctorat ès Sciences, Paris, 1934).

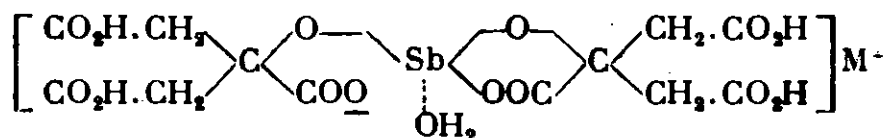
Reprenant la technique indiquée par MM. VOLMAR et BETZ (*C. R.*, 1932, **196**, 355) nous avons étudié la fixation de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ sur l'acide citrique en fonction de sa salification et nous avons obtenu une courbe présentant deux maxima, l'un correspondant à un mélange de 5 molécules d'acide citrique et de 1 molécule de citrate neutre et l'autre à un mélange équimoléculaire d'acide et de sel neutre. Nous plaçant dans les conditions opératoires indiquées par ces maxima, nous avons pu isoler :

1° Avec l'acide citrique 1/6 salifié :

Un antimonocitrate monosodique,
un antimonocitrate monopotassique,
un antimonocitrate monoammonique cristallisant en rhomboèdres et correspondant à la formule

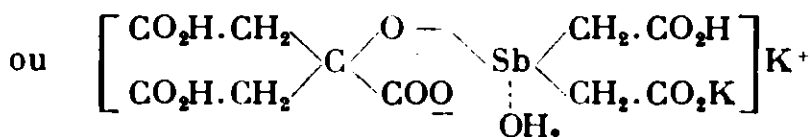
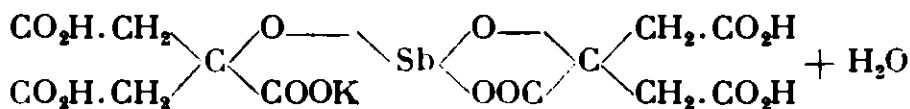


ou en adoptant la formule de complexe préconisée par DUQUENOIS et REIHLEN (*Lieb. Ann.*, 1931, **487**, 213);



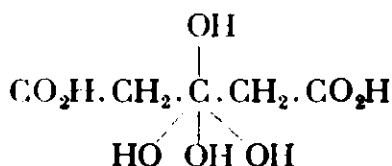
2° Avec l'acide citrique à demi salifié :

un antimoniocitrate tripotassique, en aiguilles prismatiques qui peut être considéré comme un sel de potassium du précédent,



Ces composés, très stables, sont très solubles dans l'eau, un peu dans l'alcool, surtout dilué, leurs solutions aqueuses peuvent être chauffées à l'ébullition ou même à l'autoclave à 110° sans s'hydrolyser; l'antimoine y est dissimulé à ses réactifs et ne précipite pas directement par H_2S , par contre les acides et les alcalis les décomposent avec mise en liberté d'hydrate antimonieux et ils sont très facilement photolysés par la lumière ultra-violette avec mise en liberté d'antimoine.

Pour expliquer le maximum anormal de fixation de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ par l'acide citrique $\frac{1}{6}$ salifié et l'existence d'antimoniocitrate de composition correspondante, il nous faut admettre, conformément aux lois énoncées par DUQUENOIS pour la fonction des émétiques, que dans l'acide citrique à côté d'un groupe α oxyacides, il y a 6 oxhydriles, ce qui implique que le carboxyle actif qui est libre dans l'acide comme dans les citrates acides, agit sous la forme de carbérine $-\text{C} \equiv (\text{OH})_3$, ce qui expliquerait également sa photolyse anormale, signalée par l'un de nous; l'acide citrique agirait donc sous la forme hydrate



Photolyse de l'acide citrique et des citrates;

par M. VOLMAR.

Reprenant nos recherches sur la photolyse des acides alcools (*C. R.*, 1923, 176, 762), nous avons exposé aux radiations émises par une lampe de Westinghouse, marchant à régime peu poussé 10 cm de solutions aqueuses à 2 0/0 d'acide citrique et de citrates alcalins placés dans des tubes en quartz, à 3 cm. de la lampe. Au

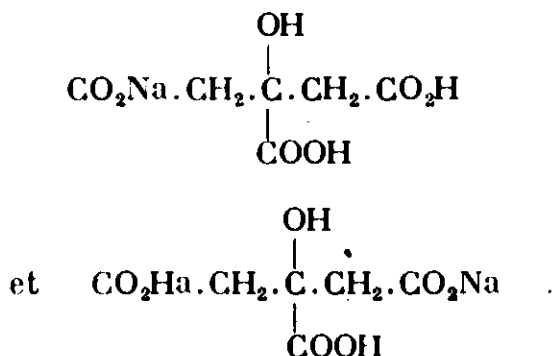
bout de cinq heures d'irradiations, nous avons analysé les gaz produits ($V =$ environ 2 cm et les solutions aqueuses :

1° L'acide citrique et les citrates mono et disodique se photolysent de la même manière; le gaz produit est surtout formé d'oxyde de carbone et non de gaz carbonique comme on aurait pu s'y attendre, étant donné la présence de trois carboxyles. La solution aqueuse est sans action sur 2 permanganates acide à froid, elle ne décolore le brome qu'au bout de plusieurs heures; par contre elle donne les réactions de l'acide acétonedicarbonique (Denigès) et de l'acétone (Legal);

2° Le citrate trisodique n'est pas sensiblement photolysé dans les conditions de l'expérience;

3° La photolyse de l'acide citrique et des citrates acides ne se fait donc pas conformément aux règles de la photolyse des acides avec départ de gaz carbonique, ni avec déshydratation et formation d'acides à double liaison; elle se produit avec élimination des éléments de l'acide formique et formation d'acide acétone dicarbonique qui se décompose partiellement à son tour en CO_2 et acétones. Elle se produit donc exclusivement aux dépens du groupe $\alpha > \text{C}(\text{OH})\text{-COOH}$ qui est ramené à la forme $> \text{C} = \text{O}$.

Ce groupe existe donc aussi bien dans l'acide citrique que dans les citrates mono et disodiques usuels qui correspondent aux formules :



Il n'est salifié que dans le citrate trisodique.

Quelques remarques sur l'effet magnéto-catalytique;
par R. LILLE.

L'auteur rend compte de la controverse entre FISCHBEK et SALZET (*Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 158) et HEDVALL (*ibid.*, p. 445) au sujet de l'existence de l'effet magnéto catalytique.

L'auteur souligne l'intérêt que présentait l'étude des ferrites, catalyseurs ferromagnétiques. La catalyse de la réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ par la magnétite, les ferrites de nickel, de baryum et de strontium et le dédoublement de l'acide acétique au contact des ferrites de baryum, de cuivre, de magnésium, de plomb et de strontium ont permis de mettre en évidence des anomalies de rendement aux points de Curie de tous les oxydes ferromagnétiques mis en œuvre.

En outre, une autre preuve convaincante a été apportée.

La formation, au sein du ferrite catalyseur et à ses dépens, d'une nouvelle phase ferromagnétique, en espèce la magnétite, entraîne l'apparition d'une anomalie au point de curie de cette nouvelle phase (575°).

F. OLMER (*Thèse*, Doctorat ès Sciences, 1941) a trouvé que les seuls catalyseurs de la décomposition de l'oxyde de carbone étaient les métaux ferro-magnétiques fer-nikel et cobalt.

Quelques alliages ferro-magnétiques du manganèse se sont révélés inactifs vis-à-vis de l'oxyde de carbone. L'auteur de la thèse en conclut que le ferro-magnétisme n'a aucun rapport avec la propriété catalytique étudiée. Cette conclusion s'oppose précisément à une constatation expérimentale mise en évidence dans cette thèse (voir aussi HEDVALL et SAUDFORT, *Z. physikal. Chem. B.*, 1935, **29**, 455).

F. OLMER trouve en effet qu'au point de curie le nikel commence à catalyser le plus énergiquement la décomposition de l'oxyde de carbone. La perte du ferro-magnétisme exerce donc une influence indiscutable sur le pouvoir catalytique du nikel.

Il existe bien, par conséquent, une relation entre les variations des propriétés magnétiques et les aptitudes catalytiques des corps ferro-magnétiques.

Du point de vue théorique, des considérations thermodynamiques, appliquées au cas particulier de la perte du ferro-magnétisme au point de curie, laissent prévoir l'existence d'une relation directe entre la transformation magnétique au point de curie et la variation discontinue de l'activité catalytique qui l'accompagne.

Un mode avantageux d'oblenlion du trans hydroxy-4 bulénoïque-2;
par M. RAMBAUD.

Une suite de six réactions à partir de l'acroléine conduit à la production d'un acide $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ cristallisé ($f = 108^\circ$) que des recherches déjà publiées (*Bull.* 5.1.1329, 1934) ont caractérisé comme un isomère *trans* éthylénique. Le rendement global de la transformation acroléine-acide-alcool n'est que de l'ordre de 0,25 0/0.

Il est possible d'aboutir au même composé à partir de la dichlorhydrine de la glycérine. Quatre réactions suffisent et le rendement global est de l'ordre de 20 0/0 pour la transformation dichlorhydrine-acide-alcool.

Ces opérations sont les suivantes; leurs rendements moyens étant portés entre parenthèses :

Dichloro-propanol $\rightarrow$ (75 0/0) $\rightarrow$ Epoxy-1.2 chloro-3 propane $\rightarrow$ (85 0/0) $\rightarrow$ hydroxy-3 chloro-4 butane-nitrile $\rightarrow$ (60 0/0) $\rightarrow$ hydroxy-3 chloro-4 butanoate d'éthyle $\rightarrow$ (45 0/0) $\rightarrow$ hydroxy-4 buténoïque.

Les trois premières ont été mainte fois décrites (en particulier voir *Bull.* 5.3.138, 1936). La dernière se ramène à l'action à froid, sur l'ester, de la soude normale, ou du carbonate de sodium à chaud.

Les prix de revient de l'hydroxy-4 buténoïque obtenu par ce dernier procédé et par le premier sont entre eux dans le rapport de 3 à 1.000. Ainsi obtenu à bon compte, cet acide peut désormais servir de point de départ à de nouvelles séries de recherches.

Le mécanisme de sa formation pose un problème à résoudre. Lespieau ayant montré qu'on arrive, par une suite de traitements voisins des précédents ayant pour origine l'hydroxy-3 chloro-4 butane nitrile, à l'isolement de buténolide, anhydride interne d'un hydroxy-4 buténoïque isomère instable du nôtre (et, selon toute vraisemblance, isomère *cis*).

Sur l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique;
par MM. A. CHRÉTIEN et Kjell NIELSEN.

L'installation, relativement importante, toute en verre pyrex avec le tube laboratoire en verre de silice, permet de faire passer un volume donné de gaz sur le sulfure, à débit constant, et de recueillir séparément tous les produits qui interviennent.

La réaction commence à 660° pour un débit de 30 cm³ par minute. Elle est fortement exothermique et se fait sans variation du volume gazeux.

On l'étudie en portant le sulfure de magnésium à 700° dans une atmosphère de gaz carbonique sous pression réduite à 200 mm Hg.

Toutes les observations s'accordent pour les conclusions suivantes :

1° Le gaz carbonique réagit sur le sulfure de magnésium molécule à molécule avec oxydation complète en magnésie.

2° Le gaz carbonique est réduit par le sulfure de magnésium en oxyde de carbone et le soufre est libéré;

3° L'oxyde de carbone et le soufre s'unissent partiellement en donnant de l'oxysulfure de carbone OSC;

4° Il n'apparaît jamais de sulfure de carbone.

Sur 100 parties d'oxyde de carbone provenant de la réduction du gaz carbonique, 5 à 10 seulement donnent de l'oxysulfure.

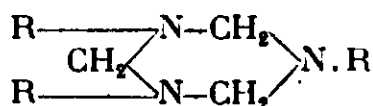
Le sulfure de magnésium, qui est d'une préparation délicate, a été obtenu très pur par action du gaz sulfhydrique sur le magnésium en poudre (tamis 120) placé dans une nacelle de graphite. Les conditions expérimentales — débit gazeux et température notamment — doivent être bien précisées. Le métal restant libre est éliminé par chauffage dans le vide à 800°.

Quelques résultats sur les imines;
par P. LAURENT.

L'action des aldéhydes sur les amines conduit aux aldimines selon la réaction $R'-CHO + H_2N-R \longrightarrow R'-CH=N-R$ dans le cas où R' est différent de H. Le spectre Raman de ces composés a été étudié (A. Kirrmann et P. Laurent, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1657) et il présente une raie caractéristique vers 1670.

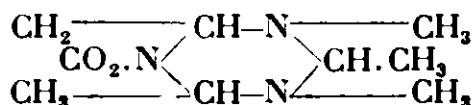
Dans le cas particulier du formol on devrait obtenir des com-

posés de la forme $\text{CH}_2 = \text{N} \cdot \text{R}$. Mais le groupement $\text{CH}_2 = \text{N} \cdot$ conduit à une polymérisation et on isole le trimère

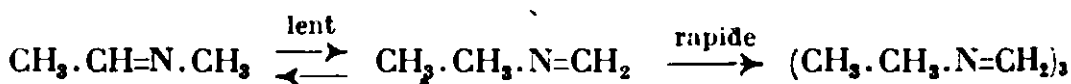


Le spectre Raman de ces trimères ne présente pas la raie caractéristique de la double liaison. Kahovec (*Z. Phys. Chem.*, **B 43**, 364, 1930) a publié des spectres de ces trimères en même temps que de quelques monomères analogues aux nôtres. Ses résultats sont en assez bonne concordance avec nos chiffres qui n'ont pas été publiés par suite de la guerre qui nous a empêché de finir ce travail.

L'action de l'aldéhyde acétique sur la méthylamine donne le composé $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} = \text{N} \cdot \text{CH}_3$. Nous avons isolé ce composé et étudié son spectre Raman qui présente une raie caractéristique de fréquence 1673. Dans un autre essai nous avons obtenu en plus du monomère un composé polymérisé dont le spectre ne manifeste plus la raie éthylénique et qui ressemble à celui des trimères obtenus à partir du formol. On pouvait considérer comme un trimère de la forme



Or ce spectre se trouve être identique à celui de $(\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 = \text{N} = \text{CH}_2)_3$ décrit par Kahovec. On peut expliquer ce phénomène inattendu par une migration prototropique



L'hypothèse de cet équilibre avait déjà été émise par L. Henry.

Une certaine divergence entre le spectre du monomère étudié par nous et les résultats de Kahovec peut ainsi s'expliquer par le fait que cet auteur a eu une notable partie de polymère dans le monomère. On retrouve en effet dans son spectre certaines raies du polymère.

SÉANCE DU 18 JUILLET 1941.

Présidence de M. Paul CORDIER, *Président*.

Sur le dosage volumétrique du bismuth;
par MM. Paul CORDIER et BOUTROS.

Les auteurs ont étudié le dosage volumétrique du bismuth par la méthode déjà signalée et employée par différents chimistes et

en particulier par KUBINA, PLICHTA et MAHLER; le principe en est le suivant :

a) Réduction du sel de bismuth par un réactif approprié en Bi.

b) Dosage de Bi par action d'un excès de sulfate ferrique et dosage du sel ferreux formé par manganimétrie.

Des essais ont été faits d'une façon systématique sur le sous-nitrate de bismuth en employant différents réducteurs : formol en milieu alcalin, zinc en milieu alcalin, aluminium en milieu alcalin, zinc en milieu acide, hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide.

Les méthodes de réduction par le formol, le zinc et l'aluminium conduisent à des résultats entachés d'erreur par défaut comparativement à la méthode par calcination, l'erreur est de l'ordre de deux pour cent.

L'addition de tartrate pour éviter la précipitation de l'oxyde de bismuth avant la réduction en milieu alcalin permet d'obtenir des résultats plus approchés.

La réduction par le zinc en milieu acide et par l'hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide donne de meilleurs résultats, l'erreur étant de l'ordre de un pour cent.

Les mêmes essais pratiqués sur le carbonate de bismuth montrent que la réduction est plus aisée, les résultats sont meilleurs; l'addition de tartrate améliore encore nettement dans ce cas la réaction.

Les auteurs ont constaté que la méthode appliquée au sous-gallate de bismuth, sel complexe, donne des résultats assez bons à 0,5 0/0 près en moyenne.

Sur quelques isobulènes halogénés;
par M. KIRRMANN.

L'auteur compare, dans les spectres Raman, la fréquence éthylénique de l'isobutène à celle de quelques dérivés halogénés. Voici la liste de ces fréquences :

I. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	1655
II. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCl}$	1645
III. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHBr}$	1635
IV. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CCl}_2$	1633
V. $\text{CH}_3(\text{CCl}_2)\text{C}=\text{CH}_2$	1637
VI. $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{C}=\text{CCl}_2$...	1620

L'abaissement de fréquence observé est très voisin de celui que présentent les cas les plus simples (éthylène et propène), sauf dans VI, où il est un peu plus fort.

L'étude des dérivés IV et VI, ainsi que de quelques autres composés renfermant le groupe $\text{C}=\text{CCl}_2$, permet de reconnaître les fréquences de déformation et de vibration de la liaison du chlore : $\text{S} = 285$, $\gamma = 590 \text{ cm}^{-1}$, à une dizaine d'unités près.

Les dérivés IV, V, VI ont été préparés par Jacob (*Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 581). Le dérivé II provient de l'aldéhyde isobutyrique, par PCl_5 et KOH . L'addition de chlore sur II, à -10° ,

conduit directement à un tétrachlorure. Par KOH, on en tire un trichlorure, identique à VI, ce qui fixe la constitution du tétrachlorure : $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)\text{CCl-CHCl}_2$.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 1^{er} FÉVRIER 1941.

Présidence de M. CANALS, Président.

M. CANALS fait part du décès de M. DURAND en ces termes :

J'ai la triste obligation d'avoir, aujourd'hui, à évoquer la mémoire de notre collègue M. le Professeur J. DURAND, un des membres les plus actifs de notre société.

Au début du mois de juillet dernier, il disparaissait brutalement, laissant ses amis, ses collègues, ses élèves dans la consternation. Après de brillantes études secondaires, M. J. Durand, aborda, avec la même aisance, le dernier terme de notre enseignement universitaire. Ingénieur-chimiste de l'Université de Nancy, M. DURAND débuta, assistant du célèbre chimiste Barbier de Lyon; il venait de terminer, peu de temps avant sa mort, son périple professoral, en accédant à la chaire de Chimie qu'avait illustrée son prédécesseur et ami, le doyen Godechot. Son enseignement remarqué portait l'empreinte de sa puissante personnalité et de sa vaste érudition.

Ses recherches d'ailleurs appartiennent à tous les domaines scientifiques et révèlent avec l'originalité de son esprit la hardiesse de ses conceptions.

Sa thèse sur la formation des acétylures métalliques a été fort remarquée, ses travaux sur les organo-gluciques, la polarité des valences, l'action des organo-magnésiens sur les hexa-halogénobenzènes, les dérivés d'oxydation de l'hexaiodobenzène prouvent son extrême originalité; divers essais physico-chimiques sur la cryoscopie dans le camphre, sur les expressions nouvelles du parachor, sur les courbes des points d'ébullition dans certaines séries de corps homéopolaires décèlent ses connaissances physiques et mathématiques.

Sa magistrale conférence faite au Collège de France en 1926, sur l'état naturel des éléments et leurs cycles à la surface du globe, est une preuve de sa facilité d'adaptation à toutes sortes de recherches. La géologie l'avait toujours intéressé et nombreuses sont les notes publiées par lui sur les cristaux de gypse à fossiles inclus.

Ses collaborateurs et ses amis regrettent en lui un homme

d'une délicate sensibilité, d'un esprit droit et d'une vive intelligence.

L'ordre du jour appelle le renouvellement du bureau pour l'année 1941. A l'unanimité, le bureau actuel est maintenu en fonctions pour un an.

Les communications suivantes sont ensuite présentées.

Sur les phosphates acides de thorium;
par Pierre CASTEL.

Nous avons obtenu le phosphate monoacide par action de l'acide phosphorique ou du phosphate disodique sur des solutions de sels de thorium (nitrate et chlorure); mais nous l'avons préparé aussi par action directe de l'acide phosphorique sur le thorium métallique d'une part, sur la thorine hydratée d'autre part. Séché à 105°, il est trihydraté; après pulvérisation et séchage à 130°, il donne le monohydrate $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Th}, \text{OH}_2$.

Quant au phosphate biacide $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{Th}, 3 \text{ OH}_2$, nous l'avons obtenu par addition, dans des proportions déterminées, d'un sel soluble de thorium à une solution d'acide phosphorique d'un titre donné. Il n'a pu être préparé par double décomposition.

L'orthophosphate monoacide se transforme en pyrophosphate $\text{P}_2\text{O}_7\text{Th}$ par chauffage à l'air libre sur le bec Méker.

L'orthophosphate biacide se transforme en métaphosphate dans les mêmes conditions.

Le pyro et le métaphosphate de thorium sont stables à la chaleur, même à 850° dans le vide.

Préparation de l'orthoarséniate neutre de thorium;
par Pierre CASTEL.

L'orthoarséniate neutre $(\text{AsO}_4)_4\text{Th}_3, 22 \text{ OH}_2$, a été mis en évidence par action de l'acide arsénique sur des solutions de nitrate de thorium, ainsi que par des réactions de double décomposition entre des solutions de nitrate et de chlorure de thorium et des solutions d'arséniates alcalins.

Ce composé se présente, après essorage sur plaque poreuse et dessiccation à l'air libre, sous forme d'un corps blanc facile à pulvériser. Il est insoluble dans l'eau, soluble à froid dans les acides chlorhydrique et nitrique, insoluble dans l'acide fluorhydrique, soluble à chaud dans l'acide arsénique et dans l'acide phosphorique.

La solution arsénique d'arséniate neutre laisse déposer, par refroidissement, des cristaux d'arséniate biacide.

Par chauffage au bec Méker, dans un creuset de platine, pendant 20 minutes, on obtient le corps anhydre $(\text{AsO}_4)_4\text{Th}_3$.

Une chauffe prolongée, dans les mêmes conditions, aboutit à la décomposition complète de l'arséniate neutre, avec obtention d'un résidu de thorine.

Pyro et métaarséniate de thorium;
par Pierre CASTEL.

Le pyroarséniate $\text{As}_2\text{O}_7\text{Th}$ a été obtenu par pyrogénéation de l'arséniate monoacide $(\text{AsO}_4\text{H})_2\text{Th}$, 50H_2 . C'est un corps blanc, pulvérulent, amorphe, insoluble dans l'eau. Mis en présence d'eau et d'acide, il retourne à l'état d'orthoarséniate et se dissout alors dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique.

Le métaarséniate $(\text{AsO}_3)_4\text{Th}$ a été préparé par pyrogénéation de l'arséniate biacide $(\text{AsO}_4\text{H}_2)_4\text{Th}$, 6OH_2 . C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le pyro et le métaarséniate de thorium se transforment en orthoarséniate neutre sous l'action d'une chauffe prolongée au bec Méker. Si l'on poursuit la pyrogénéation, au delà de la transformation en orthoarséniate neutre, on aboutit à une décomposition complète avec obtention d'un résidu de thorine.

Fixation de l'anhydride arsénieux par les charbons actifs;
par M. J. DELGA.

J. DELGA communique les résultats d'une étude effectuée avec la collaboration de R. de Magondeaux sur la fixation de l'anhydride arsénieux en solution par les charbons actifs.

Contrairement à ce qui se passe habituellement, l'agitation d'une poudre fine de charbon actif avec une solution d'anhydride arsénieux n'aboutit pas à un équilibre même au bout d'un temps assez grand. De plus, la présence d'arsenic pentavalent a été mise en évidence dans la solution. Il se produit donc une oxydation de l'anhydride arsénieux qui :

- 1° Augmente avec le temps d'agitation, la quantité et l'état de division du charbon;
- 2° Dépend de la nature du charbon;
- 3° N'est pas due à la présence d'impuretés oxydantes connues dans le charbon;
- 4° Se fait aux dépens de l'oxygène.

En l'absence d'oxygène on constate seulement un phénomène d'adsorption qui suit la loi de Freundlich.

Sur la fixation de l'anhydride arsénieux par les charbons actifs;
par J. DELGA et R. DE MAGONDEAUX.

Les charbons actifs sont des substances poreuses présentant avec le milieu extérieur une grande surface de contact. Ils doivent à cette propriété le pouvoir de fixer et parfois de transformer les corps avec lesquels ils sont mélangés.

Les propriétés absorbantes des charbons actifs sont très connues et ont reçu de nombreuses applications. Leur action catalytique a été aussi parfois utilisée.

Au cours de diverses études, nous avons été amené à analyser

la fixation de l'anhydride arsénieux en solution aqueuse par les charbons actifs. La présente note constitue un résumé des résultats obtenus.

I

Nous avons tout d'abord opéré de la façon suivante :

Dans un flacon de 60 cm³ bouché à l'émeri on introduit :

a) 25 cm³ d'une solution obtenue en dissolvant dans de l'eau distillée, sans l'aide d'aucun produit (acide, alcali ou carbonate alcalin) de l'anhydride arsénieux pur;

b) 0,50 g de charbon pulvérisé passé au tamis 120 et refusé par le tamis 140.

Le flacon est aussitôt porté dans une machine à agiter donnant 120 secousses par minute. Il en est retiré au bout de temps variant de 15 minutes à 8 heures, son contenu est filtré et la teneur en arsenic du filtrat déterminée sur une partie aliquote au moyen d'une solution titrée d'iode en présence de bicarbonate de soude.

Les résultats obtenus ont montré que :

1° Contrairement à ce qui se passe dans le cas d'un phénomène simple d'absorption, la teneur en anhydride arsénieux de la solution n'est pas constante mais diminue avec le temps;

2° Tout l'arsenic restant en solution ne se trouve pas sous forme d'anhydride arsénieux. En effet, l'addition d'azotate d'argent et d'acide acétique en solution 2 N laisse subsister un précipité brun soluble dans l'ammoniaque. Il en est de même si l'on substitue à l'azotate d'argent de l'azotate d'uranyle. De plus, l'addition, de mixture magnésienne et d'ammoniaque produit également un précipité.

Ceci nous permet de conclure que, dans les conditions où nous avons opéré l'anhydride arsénieux est en partie oxydé en anhydride arsénique.

Nous avons déterminé également la teneur de la solution en anhydride arsénique par différence entre la teneur en arsenic total (dosé par la technique iodométrique de P. Fleury) et la teneur en anhydride arsénieux.

Ces dosages ont montré que :

1° La quantité d'arsenic fixé par le charbon est faible. Elle varie avec la concentration de la solution d'anhydride arsénieux. Elle est proportionnellement plus élevée pour les fortes concentrations (3 à 4 g d'anhydride arsénieux par litre) que pour les faibles (0,10 à 0,20 g par litre).

2° Que l'oxydation de l'arsenic augmente avec le temps : en déterminant l'As^v fixé par le charbon (après épuisement total de celui-ci dans un Soxhlet (1)) et celui restant en solution nous avons constaté que l'anhydride arsénieux est, dès les premières minutes d'agitation, fixé par le charbon puis il est oxydé en anhydride arsénique. A ce moment une partie de celui-ci passe

(1) Temps d'épuisement : 1 heure. Une extraction plus prolongée est inutile.

en solution et une nouvelle quantité d'anhydride arsénieux est adsorbée et oxydée à son tour;

3° Que l'oxydation de l'anhydride arsénieux dépend de la nature du charbon. Parmi 5 charbons différents utilisés, l'intensité de l'oxydation n'est pas la même. Pour l'un d'eux elle était sensiblement nulle. L'oxydation semble se faire d'autant plus facilement que l'adsorption est plus intense;

4° Que la quantité de charbon et son degré de division interviennent aussi. Plus il y a de charbon et plus l'oxydation est rapide, ce qui est en accord avec l'explication donnée plus haut.

5° Qu'enfin les résultats obtenus sont qualitativement et quantitativement identiques que l'on opère avec du charbon actif ordinaire ou avec la quantité correspondante de substance sèche du même charbon épuisé pendant 1 heure par 20 fois son poids d'eau bouillante. Le liquide provenant de cet épuisement n'oxyde d'ailleurs pas l'anhydride arsénieux en solution. L'oxydation de ce produit ne peut donc se faire que par l'oxygène de l'air après « activation » de l'anhydride arsénieux par le charbon.

II

Afin de vérifier cette dernière proposition nous avons réalisé l'agitation sous vide.

Le charbon en poudre et la solution d'anhydride arsénieux sont introduits dans un ballon de verre à fond plat bouché à l'émeri et dont le bouchon est muni d'un robinet (voir figure). Après avoir soigneusement graissé le robinet et le bouchon, le ballon est taré et le vide est fait au moyen d'une bonne trompe.

Les gaz contenus dans le ballon, dissous dans l'eau ou occlus dans le charbon s'en échappent en même temps qu'une petite quantité d'eau s'évapore. Le ballon est à nouveau taré. La différence entre les deux pesées est considérée comme étant due uniquement à l'évaporation de l'eau. Nous en avons tenu compte pour le calcul de la concentration de l'anhydride arsénieux. Le ballon est ensuite porté pendant des temps variables dans la machine à agiter, puis pesé. Si de l'air n'est pas entré dans le ballon pendant l'agitation, cette nouvelle pesée doit donner un résultat rigoureusement identique à la précédente. Le contenu du ballon est ensuite filtré et le filtrat analysé comme précédemment. En opérant dans ces conditions, on constate :

1° Que la teneur en anhydride arsénieux de la solution diminue par suite de l'agitation avec le charbon;

2° Que cette teneur devient rapidement constante quel que soit le temps d'agitation;

3° Que ni la solution ni le charbon ne contiennent d'arsenic pentavalent;

4° Que l'absorption de l'anhydride arsénieux par le charbon suit la loi de Freundlich.

Conclusions. — La fixation d'anhydride arsénieux par les charbons actifs en présence d'oxygène entraîne son oxydation. Ce phénomène n'est pas dû à des substances oxydantes contenues

dans le charbon. Celui-ci n'intervient que pour activer les molécules d'anhydride arsénieux qu'il a fixées, suivant la théorie de Langmuir. Ces faits sont à rapprocher de l'oxydation des substances biologiques par les charbons actifs, mis en évidence par Warfing, Negelein, Mayer et ses collaborateurs.

En l'absence d'oxygène, la fixation de l'anhydride arsénieux par les charbons actifs se poursuit suivant la loi de Freundlich.

1° *Action du gaz sulfureux sur le calcium;
action catalytique du fer;*

par M. RÉMY GENNETÉ.

Dans une précédente communication, l'auteur a indiqué (*Bull. de la Société Chimique*, t. 6, p. 613) que le calcium, redistillé et exempt de tout contact avec l'air, absorbe le gaz sulfureux dès la température ordinaire et que la réaction devient très vive vers 250° (incandescence).

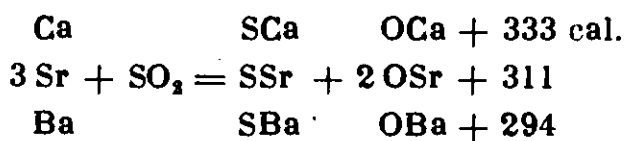
L'appareil comportant un réfrigérant en fer, l'action catalytique du fer a été étudiée; le dit réfrigérant a été remplacé par un tube de quartz. Comme dans la première étude, l'absorption à froid avec dégagement de chaleur a été observée, mais le début de la réaction vive est reporté à 350° environ, donc le fer joue un rôle catalytique dans cette réaction.

2° *Action du gaz sulfureux sur le strontium;*

par M. RÉMY GENNETÉ.

Le strontium, redistillé, exposé dans une atmosphère de gaz sulfureux, absorbe ce gaz, comme le calcium et le baryum, mais, comme le baryum (*Bull. Soc. Chim.*, t. 6, p. 791), il ne donne pas lieu à une réaction vive quand la température s'élève.

Ainsi donc, les trois métaux alcalino-terreux redistillés se comportent différemment vis-à-vis du gaz sulfureux; si tous trois absorbent lentement ce gaz dès la température ordinaire, le calcium donne lieu à une vive réaction avec incandescence, vers 250° en présence de fer, vers 350° en l'absence de fer; le baryum et le strontium absorbent progressivement le gaz sulfureux avec formation de sulfure. D'ailleurs, si l'on admet les réactions



l'activité décroissante est d'accord avec la tonalité thermique maximum pour le calcium.

L'ensemble du travail fera ultérieurement l'objet d'un mémoire.

*Etude sur l'oxydation de l'oxyde de carbone
au moyen de catalyseurs mixtes du type « hopcalite »;
par MM. Dolique ROGER et Galindo JANUARIO.*

Dans le cas particulier de mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène riches en CO (environ 50 0/0), les auteurs ont déterminé la vitesse d'oxydation catalytique au moyen de catalyseurs ternaires contenant : bioxyde de manganèse MnO_2 , oxyde cuivre OCu et oxyde de cobalt O_2Co .

Pour chacun des constituants de ce catalyseur, divers modes de préparation ont été comparés et la vitesse de catalyse mesurée.

Les résultats d'ensemble ont été rapprochés de ceux obtenus par quelques auteurs étrangers. Dans les conditions expérimentales nettement précisées dans un mémoire ultérieur, on peut dire que :

1° Le mélange correspondant à l'hopcalite ternaire de LAMB, BRAY et FRAZER (*J. Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**,) n'est pas celle qui permet la plus grande vitesse de catalyse d'oxydation;

2° Les mélanges représentant d'une part l'hopcalite binaire de MERRILL et SCALIONE (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1982-2000) à base d'oxyde de cuivre et de manganèse, signalée à nouveau par ALMQUIST et BRAY (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 2305-2322) et d'autre part l'hopcalite binaire de PICK (*Gesundheits Ingen.*, 1921, **44**, 360-363, *Chimie et Ind.*, 1927, **7**, 284, 140 D) à base d'oxydes de cobalt et de cuivre sont doués l'un et l'autre d'une activité catalytique encore moindre que la précédente;

3° Les meilleures hopcalites imaginables à cet effet sont caractérisées par une teneur très élevée en bioxyde de manganèse sans que toutefois cette teneur atteigne la valeur 100 0/0;

4° Les circonstances n'ayant pas permis aux auteurs de prospecter le domaine des hopcalites riches en oxyde de cobalt, il leur est impossible d'affirmer la faible valeur de leur pouvoir catalytique, mais l'examen de la maquette de la surface de catalyse les incite à penser que les hopcalites les plus défectueuses sont les plus riches en oxyde OCu et non pas les plus riches en oxyde de cobalt.

Deux photographies de cette maquette et la projection des courbes d'égale vitesse de catalyse sur le triangle de référence seront publiées dans le mémoire annoncé.

*Sur la pyrolyse du permanganate de potassium;
par MM. Dolique ROGER et Galindo JANUARIO.*

La traduction de la pyrolyse du permanganate de potassium par l'équation $2 \text{MnO}_4\text{K} = \text{MnO}_4\text{K}_2 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ ne représente les faits expérimentaux que d'une manière schématique.

Les auteurs ont étudié de 400 à 900° C., de 100 en 100° et pour 1 gramme de permanganate le volume d'oxygène dégagé, les poids de bioxyde MnO_2 et de protoxyde MnO , la quantité de résidu soluble dans l'eau. Les conclusions de cette recherche sont les suivantes :

1° Le volume d'oxygène fourni par pyrolyse du permanganate de potassium n'atteint un maximum que vers 900° C.;

2° Corrélativement, le permanganate et, après lui, le manganate ne sont intégralement décomposés qu'au voisinage de cette même température;

3° Le bioxyde de manganèse n'est pas le seul composé insoluble dans l'eau qui prenne naissance par suite de cette pyrolyse. Il est accompagné d'au moins un autre oxyde de manganèse, l'oxyde basique OMn;

4° Pour un poids donné de permanganate, la plus grande quantité de bioxyde formé est de l'ordre de 50 0/0 de ce poids et on l'obtient par une pyrolyse vers 700°;

5° Les quantités d'oxyde basique formé sont déjà de l'ordre de 14 0/0 dès la température de 400°; elles vont sans cesse en croissant au fur et à mesure que la température de pyrolyse s'élève.

Etude de quelques zéolithes naturelles et synthétiques du point de vue de l'échange sodium $\rightleftharpoons$ calcium par une méthode dite « à volume constant »;

par MM. Roger DOLIQUE et Léon MACABET.

Trois zéolithes naturelles et huit zéolithes synthétiques ont d'abord fait l'objet de déterminations physiques (analyse granulométriques, densités vraie Δ_1 et apparente Δ_2 , résistance à l'écrasement, vitesse et limite de déshydratation et de réhydratation, porosité), puis de déterminations chimiques en vue de l'établissement de leurs compositions centésimales et moléculaires.

Des poids équivalents de ces mêmes zéolithes ont été ensuite agités avec un volume déterminé de diverses solutions de chlorure de calcium et les variations du titre de celles-ci ont été suivies au cours du temps.

Il est apparu très délicat d'énoncer des règles strictes reliant entre eux les résultats de ces deux groupes de mesures. Néanmoins, il semble bien que :

1° Si l'on veut comparer le pouvoir d'échange de plusieurs zéolithes dans des conditions initiales uniformes, il est indispensable de procéder à leur tamisage préalable et d'opérer toujours sur des grains de même grosseur;

2° Les densités vraies Δ_1 sont supérieures de 22 à 59 0/0 aux densités apparentes;

3° La densité apparente ne varie pas nécessairement pour plusieurs zéolithes, dans le même sens que la densité vraie ni, *à fortiori*, le poids du litre de zéolithe fréquemment donné par les fabricants;

4° La résistance des zéolithes à l'écrasement peut être déterminée par un procédé que les auteurs décriront dans un mémoire détaillé. Les résultats de cette méthode sont reproductibles à 4 0/0 près;

5° Une zéolithe et en particulier une zéolithe synthétique

n'est pas nécessairement dure lorsqu'elle est dense et réciproquement;

6° Pour les zéolithes examinées, neuf fois sur dix, la vitesse de déshydratation est d'autant plus élevée que le taux de déshydratation limité est lui-même élevé;

7° D'une manière générale, pour les zéolithes examinées, la vitesse de déshydratation varie en sens inverse de la densité vraie;

8° Le plus souvent, mais pas toujours, à une grande (ou petite) vitesse de déshydratation correspond une grande (ou petite) vitesse d'hydratation;

9° D'une manière approximative seulement les porosités des zéolithes varient en sens inverse de leurs duretés;

10° La formule « représentative » des zéolithes synthétiques n'est pas toujours $3\text{SiO}_2, \text{O}_2 (\text{Al}, \text{Fe})_2, \text{O} (\text{Na}_2, \text{Ca}), x\text{OH}_2$. Certains contiennent par rapport à ce type un excès de silice, d'autres un excès de silicate de sodium, d'autres encore un excès de ces deux corps à la fois;

11° Contrairement à certains énoncés, une zéolithe à échanges rapides ne semble pas être nécessairement une zéolithe à faible pouvoir d'échange, et réciproquement.

*Etude mathématique du phénomène de décalcification
par quelques zéolithes naturelles et synthétiques;
par MM. Roger DOLIQUE et Léon MACABET.*

L'étude expérimentale de la décalcification des solutions de chlorure de calcium par diverses zéolithes ayant montré aux auteurs que les temps ou durées de demi-réaction ne sont pas indépendantes de la concentration des solutions calciques, on pouvait déjà conclure que le phénomène d'équilibre constitué par l'échange Sodium $\rightleftharpoons$ calcium n'est pas une réaction du premier ordre.

L'analyse mathématique montre que le phénomène d'échange sodium-calcium obéit, du point de vue cinétique à la loi des réactions équilibrées du second ordre tant qu'on le considère pendant la première heure de l'échange.

Les coefficients K_0 , K_1 et K_2 de l'équation

$$\frac{dx}{dt} = K_0 - K_1x - K_2x^2$$

donnant la vitesse d'échange en fonction des quantités de calcium x fixées au temps t ont été calculés (voir mémoire au *Bulletin*).

Dans les cas étudiés, le rapport $\phi = K_0/K_1$ présente une valeur sensiblement égale à la moitié de la quantité de calcium fixée au temps $t = 60$ minutes.

La discussion de l'analyse mathématique montre bien que la vitesse de formation de la zéolithe calcique, c'est-à-dire la vitesse de décalcification d'une solution, l'emporte sur la vitesse de régénération de la zéolithe sodique, à égalité de concentration des solutions initiales.

Etude de quelques zéolithes naturelles et synthétiques du point de vue des échanges sodium $\rightleftharpoons$ calcium (ou ammonium) par une méthode dite « à volume variable »;

par MM. Roger DOLIQUE et Léon MACABET.

Sous le nom de méthode à « volume variable », les auteurs ont mis au point un procédé d'étude, inspiré de la pratique industrielle, consistant à faire circuler sur un lit de zéolithe une solution calcique de titre et de vitesse déterminés et à suivre en fonction du temps les variations de la teneur en calcium de l'effluent.

Pendant un temps t , cette teneur est nulle. La courbe représentative décrit un palier d'autant plus long que la zéolithe possède une grande capacité d'échange.

Pendant un temps subséquent t_1 , la teneur en calcium va en croissant jusqu'à prendre la même valeur que pour la solution envoyée sur le lit zéolithique. La courbe représentative décrit alors sur un long parcours une droite dont la pente est d'autant plus grande que la zéolithe est douée d'une grande rapidité d'action.

Cette méthode, contrairement à la méthode dite « à volume constant », confirmerait davantage, semble-t-il, les énoncés d'après lesquels une zéolithe à échange rapide serait simultanément une zéolithe à faible pouvoir d'échange. Mais il s'agit là d'une simple probabilité.

Les deux méthodes (volume constant ou variable) s'accordent et permettent encore d'autres conclusions.

1° Le phénomène d'échange est conditionné par la porosité davantage que par la dureté et l'on peut dire, sans cependant donner à cette règle une valeur absolue, que la vitesse d'échange diminue lorsque la porosité s'accroît;

2° Les auteurs ne peuvent souscrire à cette affirmation que la capacité maximum d'échange croît avec l'enrichissement en silice de l'alumino-silicate zéolithique et que l'intensité (la vitesse?) de l'échange varie en sens inverse.

L'importance d'un « diagramme d'échange » paraît capitale pour traduire graphiquement, exactement et rapidement les qualités techniques de ces intéressants produits dont le caractère colloïdal ne permet guère de meilleure signification.

Remplaçant, dans ces échanges $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ la meilleure zéolithe par une autre réputée excellente pour les applications des échanges sodium $\rightleftharpoons$ ammonium, il a été noté effectivement une plus grande vitesse d'action, mais en revanche une capacité d'échange moindre.

*Appareil de dessiccation rapide du colon poudre
et même du colon poudre non stabilisé, à basse température;*
par Émile CARRIÈRE et TRIBOT.

Description de l'appareil.

L'air chaud à 50° servant à la dessiccation est fourni par une soufflerie rotative, modèle A, des établissements Verbièse, entraînée

par un moteur électrique universel, d'une puissance de 1/15 de cheval-vapeur. Le débit horaire de cette soufflerie est d'un mètre cube et demi. L'air s'échauffe dans un serpentín à tube de fer qui est chauffé par un gros bec Mecker. Ce serpentín comporte 19 spires serrées les unes contre les autres. Le tube du serpentín a 4 mm de diamètre intérieur. Les spires inférieures ont un diamètre de 4 cm., les spires supérieures ont un diamètre de 2 cm 5; le serpentín a donc une forme tronconique, sa hauteur est de 19 cm. Pour mieux utiliser la chaleur, ce serpentín est lui-même enveloppé par un tronc de cône formé de deux parties réunies par des vis. Ce tronc de cône d'une hauteur de 22 cm a un diamètre de 10 cm à la partie inférieure et 6 cm à la partie supérieure. Il est calorifugé intérieurement par de l'amianté.

Le serpentín est relié à la soufflerie par un tube en caoutchouc et par l'intermédiaire d'un bout de tube en cuivre relié au serpentín de fer par un joint en amianté. Le serpentín est relié d'autre part par l'intermédiaire d'un joint en amianté avec un cylindre vertical en laiton, ayant 2 cm 5 de diamètre et $\times$ 8 cm de hauteur. Ce cylindre est fermé à sa partie inférieure par un bouchon à vis permettant d'éliminer les substances solides qui auraient pu être entraînées par la soufflerie. La partie supérieure du cylindre présente deux ajutages horizontaux aboutissant à l'étuve. Les extrémités des ajutages qui se trouvent dans l'étuve sont coupées en biseau, de manière à incurver le courant d'air chaud légèrement vers la base où sont placées les nacelles de coton poudre à sécher.

L'étuve en cuivre entièrement brasée, présente une cavité ayant 16 cm de largeur; 3 cm 5 de largeur et 22 cm de profondeur. Cette étuve peut recevoir 2 nacelles. La partie supérieure de l'étuve possède en son centre, une courte tubulure destinée à recevoir un thermomètre. Le cylindre et l'étuve sont soigneusement calorifugés avec de l'amianté.

L'étuve est fermée par une plaque bien dressée s'appliquant exactement sur les rebords de l'étuve. Cette plaque présente en son centre des événements qui peuvent être fermés par un disque mobile. La plaque mobile autour d'une charnière horizontale est maintenue contre les rebords de l'étuve par un contre-poids. L'ensemble de l'appareil est fixé par des supports appropriés, sur une planche.

Résultats. — Le coton poudre en floches, non stabilisé, essoré à la presse, puis entre des doubles de papier filtre, déchiqueté à l'aide de pinces, puis disposé en couche mince dans la capsule est séché en une demie-heure, sans perte d'azote. La température de l'étuve étant de 50-60°. En prolongeant le séchage d'un 1/4 d'heure ce qui porte la durée totale à 45 minutes, on a toute sécurité. L'appareil permet de sécher ainsi 1,5 g environ par nacelle. Une stabilisation rapide au carbonate d'ammonium demande environ 2 heures et demie; il faut en plus 2 heures et demie de séchage dans l'étuve à 100° avant de pouvoir procéder à l'analyse du coton poudre. La dessiccation du coton poudre non stabilisé.

permet donc un gain d'environ 4 heures; le gain est de 2 heures pour le coton poudre stabilisé.

Dosage rapide des mélanges sulfonitriques concentrés;
par Émile CARRIÈRE.

Evaporation de l'acide nitrique sans perte d'acide sulfurique. — L'évaporation de l'acide nitrique, sans perte d'acide sulfurique, est réalisée sur une prise d'essai pesée avec précision d'un gramme environ. Le mélange sulfonitrique est réparti en couche mince et uniforme dans une nacelle rectangulaire en silice pure fondue, de 63 mm de longueur, 27 mm de largeur, 12 mm de hauteur et 2,4 mm d'épaisseur. Cette nacelle est disposée sur un bain de sable fin présentant une épaisseur de 15 mm. L'égalisation de l'épaisseur du bain de sable est obtenue au moyen d'une raclette dont les extrémités moins larges reposent sur les bords du bain de sable dans les déplacements de la raclette. La nacelle est légèrement enfoncée dans le sable de 4 mm environ. Le bain de sable est supporté par un bloc d'aluminium de 5 cm d'épaisseur épousant l'encadrement du bain. Ce bloc est chauffé par une rampe à gaz, l'arrivée du gaz étant réglée par une pince à vis, ou bien par un chauffage électrique muni d'un rhéostat. Le bloc d'aluminium permet d'obtenir une température uniforme pour le bain de sable, d'environ 175-180°; mais la teneur en acide sulfurique est déterminée avec précision pour une température comprise entre 170° et 210°. La température est donnée par un thermomètre couché dont l'extrémité s'appuie sur le rebord du bain de sable et dont le réservoir est entièrement recouvert par le sable. La nacelle est abandonnée exactement 6 minutes au chauffage par le bain de sable, ce temps étant indiqué par un chronomètre. La teneur en acide sulfurique serait déterminée avec précision, en abaissant le temps à 5 minutes, ou en le portant à 7 minutes. En fin de chauffage la température est telle que la nacelle peut être saisie à la main sans se brûler; il est toutefois préférable de se servir d'une pince en bois à ressort.

On observe que l'acide nitrique est complètement éliminé par la méthode de Dewarda.

Méthode de dosage rapide. — Le mélange sulfonitrique à titrer est disposé dans un flacon compte gouttes de Trélat, dont le col rodé est, préalablement à la pesée, bien essuyé. On verse dans la nacelle de silice, en les répartissant uniformément, une vingtaine de gouttes du mélange sulfonitrique, de manière à avoir une prise d'essai d'un gramme environ. La nacelle est placée sur le bain de sable, en même temps qu'on déclanche le chronomètre. Une seconde pesée du flacon de Trélat fait connaître la prise d'essai utilisée.

Au bout des 6 minutes de chauffage, la nacelle tenue par une pince en bois est disposée au dessus d'un bêcher de 500 c³ de forme haute. Avec un jet de pissette modéré et préalablement amorcé, on rince avec soin et longuement la nacelle. A la fin du lavage, la nacelle est prise par l'autre extrémité, pour que l'extrémité préalablement saisie par la pince, soit bien lavée dans toutes

ses parties. L'acide sulfurique est titré au moyen de la potasse $\frac{N}{2}$ en se servant de rouge de méthyle comme indicateur.

Un mélange sulfonitrique peut être analysé en 15-20 minutes si le dosage de l'acidité totale en ampoule ou par flacon Trélat et si le dosage des vapeurs nitreuses par le permanganate de potassium sont effectués simultanément par d'autres expérimentateurs.

Résultats obtenus. — Cette méthode de dosage rapide, a été utilisée en 1940 à la poudrerie de Bergerac, et elle a donné satisfaction.

Voici les résultats obtenus par la détermination des valeurs en acide sulfurique de mélanges sulfonitriques nitriques divers, en employant soit la précipitation du sulfate de baryum, soit la méthode de dosage rapide qui vient d'être décrite, soit la méthode classique du nitromètre.

Détermination du 0/0 d'acide sulfurique dans le bain analysé.

N° de l'échantillon	Nitromètre	Méthode par évaporation rapide	Précipitation de SO_4Ba
1	58,63	59,76—59,60	59,65
2	64,38	64,30	64,18
3	61,41	61,61—61,63	61,44—61,57
4	64,68	66,08	66,16
5	64,60	65,78—65,50	65,75—65,56
6	60,71	61,34—61,31	
Acides chimiquement purs		61,38—61,41	61,34—61,40
		68,91—68,87	68,78—68,82
7	66,15	66,26—66,31	66,74—66,51
8	60,99	61,22	61,25
9	66,21	67,56—67,64	67,56—67,59

La moyenne des teneurs en acide sulfurique de ces divers mélanges sulfonitriques est la même que le dosage de l'acide sulfurique ait été fait sous forme de sulfate de baryum; ou par la méthode d'évaporation rapide de l'acide nitrique. La moyenne des teneurs en acide sulfurique obtenues par différence, en se basant sur l'emploi du nitromètre est trop faible de 0,6. La détermination de l'acide nitrique au nitromètre, dans des analyses industrielles faites en série, un peu rapidement, peut conduire à des résultats un peu trop forts.

Voici les analyses obtenues pour un bain de nitrification par diverses méthodes :

	Méthode par évaporation rapide		Nitromètre acidité totale par ampoule	NO H par Dewarda SO_4H_2 par SO_4Ba
	1 ^{re} analyse	2 ^e analyse		
SO_4H_2 0/0	65,75	65,73	65,44	65,68
NO_2H 0/0	20,47	20,48	20,65	20,52
NO_2 0/0	0,80	0,80	0,80	0,80
OH_2 0/0	12,98	12,99	13,11	18,00

Les résultats obtenus par la méthode d'évaporation rapide de l'acide nitrique concordent bien avec ceux obtenus par l'emploi du dosage de l'acide nitrique par la méthode de Dewarda et de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum.

La méthode par évaporation de l'acide nitrique à 175-190°, s'avère dans la pratique au minimum aussi précise que la méthode au nitromètre. Elle offre une économie sérieuse de matériel, de produits chimiques et de personnel.

La méthode a été appliquée à des bains de nitration renfermant 12 à 18 0/0 d'eau.

Dans le cas de mélanges sulfonitriques, riches en acide nitrique sensiblement dépourvus d'eau, tels que ceux qui sont utilisés pour remonter les bains de nitration qui ont servi, il convient d'ajouter 5 gouttes d'eau dans la nacelle en quartz, en les répartissant uniformément avant de prélever la prise d'essai d'environ 1 g du mélange sulfonitrique riche. On observe que la teneur en acide sulfurique 0/0 trouvée par la méthode rapide, est inférieure d'environ 0,3 à la teneur trouvée par précipitation de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum.

Tanin de la peau de châtaigne et saccharification de la farine de châtaigne;

par MM. Émile CARRIÈRE et Pierre VIELES.

Par épuisement de la peau de châtaigne, on obtient un extrait tannant correspondant environ à 19 0/0 du poids de la peau sèche. Cet extrait présente les mêmes réactions que l'extrait tannant du bois de châtaigner, vis à vis de l'alun ferrique, du sulfate de cuivre et d'ammonium, de l'eau de chaux, du sulfure d'ammonium, de l'acide sulfurique.

L'extrait tannant de la peau de châtaigne, renferme 55 0/0 de matières tannantes et 45 0/0 de produits non tannants, cette analyse étant faite au moyen de la peau chromée selon la méthode officielle de la Société Internationale des Chimistes de l'Industrie du cuir.

La peau de châtaigne renferme une quantité de tanin au moins égale à celle du bois de châtaigner; l'épuisement des peaux est plus facile que celui du bois, la matière étant divisée. Les peaux de châtaigne se trouvent rassemblées dans les sécheries de châtaignes et dans les confitureries.

La farine de châtaigne jouit de la propriété d'engendrer du sucre par simple cuisson avec de l'eau. Par cuisson de la farine de châtaigne avec 6 fois son poids d'eau à 130° en autoclave, durant une heure la quantité de farine transformée en sucre est de 9,4 0/0. La châtaigne à l'état frais ne renferme que 1 0/0 de sucre; ce sucre libre traité par la phénylhydrazine donne uniquement de la glucosazone.

L'hydrolyse de 10 g de farine sèche par 50 cm³ d'eau + 10 cm³ d'acide sulfurique normal pendant 5 heures sous pression de 3 kilos, a engendré une quantité de sucres réducteurs exprimée en glucose qui est 88 0/0 du poids de la farine. Le rendement en sucre de la farine de châtaigne est un peu plus élevé que celui de la farine de blé. L'acide sulfurique est précipité sous forme de sulfate de calcium que l'on filtre. Le filtrat est concentré; le sirop

obtenu est sucré mais dégusté lentement il présente un arrière goût un peu âcre.

L'hydrolyse de la farine en suspension dans l'eau à 60° au bout de 24 heures, par l'extrait de malt, donne environ 30 0/0 de maltose.

*Sur le dibromure de pentaérythrite;
par M. BOURGEOIS.*

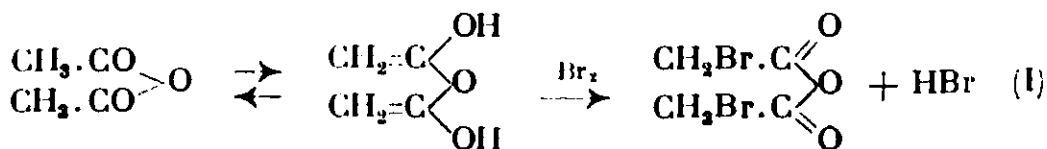
Nous avons préparé le dibromure de pentaérythrite avec un rendement de 67 0/0 en traitant le tétraacétate de pentaérythrite par l'acide bromhydrique concentré.

On élimine par distillation l'acide acétique de l'acétate au fur et à mesure de son déplacement par l'acide bromhydrique. On se base sur la différence entre la température d'ébullition de l'acide bromhydrique (125°) et celle d'entraînement de l'acide acétique par l'eau (100°-110°) ce corps obtenu est cristallisé dans l'alcool et l'eau puis dans l'eau et fond à 109°.

*Préparation des acides gras α halogénés.
Application aux diacides de la série grasse;
par MM. BELLEY et MARSZAK.*

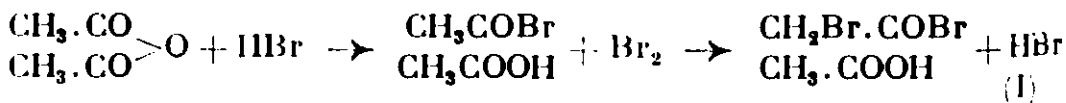
L'un de nous a observé il y a quelques années que l'on préparait facilement l'acide bromacétique par bromuration directe de l'anhydride acétique.

Le fait peut être expliqué par l'énolisation de la molécule



(Le chlorate d'acide peut être considéré comme un anhydride mixte.)

Watson et ses collaborateurs qui ont étudié longuement cette réaction donnent une place prépondérante au mécanisme suivant



En répétant les expériences, nous avons constaté: 1° L'existence de deux vitesses de réaction très différentes, il y a cassure nette dans la courbe de réaction à 50 0/0, la 2° vitesse observée est cependant notablement supérieure à la vitesse de bromuration de l'acide acétique;

2° Une période d'induction. La réaction ne démarre que très lentement avec de l'anhydride valérianique pur; l'addition d'un peu d'anhydride acétique accélère le démarrage et la

1^{re} phase de la réaction est même exothermique (voir également Watson);

3^o L'hydracide formé est fortement retenu.

Les deux vitesses de réaction peuvent s'interpréter facilement par les deux théories — la 1^{re} étant celle de la phase I.

Cependant d'après le mécanisme de Watson, après bromuration complète d'une molécule d'anhydride acétique et addition d'une molécule d'acide acétique on devrait pouvoir observer la 2^e vitesse de bromuration. L'expérience a montré qu'il n'en était pas ainsi. On observe une vitesse peut-être un peu supérieure à celle de l'acide acétique (catalyse), mais cependant notablement inférieure à la vitesse considérée.

La réaction par émolisation nous semble donc représenter le mécanisme prépondérant.

Nous avons appliqué cette méthode à la bromuration des diacides $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$.

Wohland, Perkin et Watson ont essayé de réaliser l'Halogénéation directe des anhydres purs de diacides (acide succinique) mais dans tous les cas ils ont dû ajouter du phosphore rouge pour obtenir la réaction. Nous avons pu réaliser très facilement cette réaction en employant la technique suivante en accord avec nos hypothèses.

Le diacide est déshydraté par l'anhydride acétique que l'on chasse ensuite sous vide.

La bromuration ou chloruration est faite sur le produit fondu au B. M. à 120° anhydride succinique, 100° anhydride adipique et sébacique.

On a ainsi la monobromuration (1^{re} phase de réaction) très rapidement, on jette dans l'eau glacée l'acide cristallisé par refroidissement, obtenus :

Acide α Bromosuccinique : — F : 156°	litt : 159°
α Bromoadipique : — F : 132°	litt : 131°
α Bromosuccinique : — F : 106°-108°	
α Chloroadipique : — F : 87°-88°	(retient de l'eau).

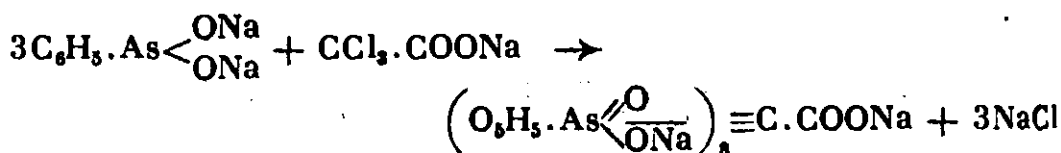
Le succès de la méthode peut être attribué au peu d'anhydride acétique que les anhydrides des diacides : produits mal définis retiennent toujours en bout de chaînes polymérisées.

Nous nous proposons d'utiliser les produits obtenus ainsi facilement en vue de quelques synthèses intéressantes.

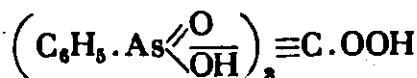
*Action des arsénites alcalins sur les acides halogénés.
Acides di- et tri-chloracétiques;
par M. Jean BOLLE.*

Les oxydes de phénylarsines Ar-AsO donnent en milieu alcalin des arsénites disodiques généralement formulés $\text{Ar-As} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$

Par action du phénylarsénite disodique sur l'acide trichloracétique selon la réaction de Meyer on a obtenu le remplacement des 3 halogènes par des restes arséniés :



par acidification on libère l'acide tris-phénylarson-acétique correspondant

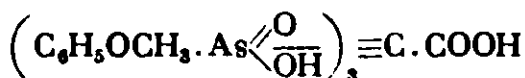


recristallisé dans l'eau, pas de fusion nette, décomposition vers 157°

As 0/0 trouvé : 36,90 calculé : 36,76

L'arrêt de la réaction avec remplacement d'un seul halogène a été essayé jusqu'à présent sans succès.

Ce résultat n'a pas été atteint non plus avec l'oxyde d'orthométhoxy phénylarson (empêchement stérique). On a obtenu dans ce cas le corps

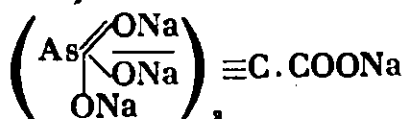


As 0/0 trouvé : 31,95 calculé : 32,05

Les acides arsoniques obtenus se décomposent par chauffage en donnant un résultat vitreux qui, par absorption d'eau, conduit à l'oxyde initial. Le mode suivant de décomposition est proposé qui correspond aux pertes de poids constatées.

Par une réaction analogue l'acide dichloracétique donne l'acide diphénylarsonacétique.

Enfin l'arsénite de soude donne avec le trichloracétate un sel bien cristallisé ne contenant plus de chlore dont la formule serait



Les analyses effectuées jusqu'à présent n'ont pas permis de conclure très nettement car le sel cristallise avec 55 0/0 de son poids environ en eau de cristallisation. D'autres anomalies ont permis de penser que la formule précitée n'était pas correcte. L'étude de la cinétique de la réaction est actuellement en cours.

Signalons que la dernière réaction a été indiquée récemment par A.-R. Marquez, *Rev. Facullad Cienc. Quim. Univ. Nac. La Plata*, 1939, 14, 217-218.

Nous n'avons pu prendre connaissance de ce mémoire.

Sur la répartition du chlore entre les globules rouges et le plasma après remplacement de la moitié du plasma par des solutions de ClNa de concentration iso ou hyperlonique;

par MM. P. CRISTOL et C. BENEZECH.

Nous avons déjà étudié l'influence de l'addition de ClNa au sang total sur la répartition du Chlore entre les globules et le

plasma sanguin. Si l'on *remplace* une partie (la moitié) du plasma par une solution iso ou hypertonique de ClNa , on réalise les deux modifications suivantes :

1° Abaissement du taux des protéides plasmatiques;

2° Augmentation de la chlorémie plasmatique.

Dans ces conditions, la détermination du rapport globulo-plasmatique du chlore met en évidence les faits suivants :

a) Le rapport globulo-plasmatique du chlore est toujours abaissé par rapport à celui du sang non traité;

b) La baisse du rapport est d'autant plus forte que la quantité de ClNa ajoutée est plus élevée;

c) Le rapport primitivement très abaissé remonte avec le temps et l'équilibre se produit en vingt-quatre heures environ. L'équilibre se produit d'autant plus rapidement que la quantité de ClNa ajoutée est faible. A la période d'équilibre, le rapport se rapproche d'autant plus du rapport initial que la quantité de ClNa ajoutée est faible;

d) Les globules rouges sont perméables à l'ion Cl^- et le passage du Chlore dans les globules à la période d'équilibre est d'autant plus élevé que la quantité de ClNa ajoutée est forte.

Ainsi, le *remplacement* d'une partie du plasma par une solution de ClNa produit les mêmes effets que l'*addition* de la même solution au sang total.

Sur les spectres Raman et les moments dipolaires de quelques esters méthylque, éthylique et propylique n, des acides cyclopentane et cyclohexane carboxyliques;

par MM. E. CANALS, M. MOUSSERON et Mlle J. CABANNES.

Les auteurs signalent en particulier, le peu de différence qui existe entre les spectres des stéréoisomères : méthyl-3-cyclopentane carbonate de méthyle : $[\alpha]_{546} = -6^{\circ},80$, $[\alpha]_{546} = -44^{\circ},77$ et méthyl-3-cyclohexane carbonate de méthyle $[\alpha]_{546} = +2^{\circ},48$, $[\alpha]_{546} = -6^{\circ},15$.

La différence ne s'observe que sur de très légères variations de fréquence et d'intensité des raies de la région 800-1000. En prenant comme intensité 10 pour la raie forte 993 cm^{-1} , à peu près identique dans les quatre clichés, on a :

C_5		C_6	
$[\alpha]_{546} = -6^{\circ},80$ En cm^{-1}	$[\alpha]_{546} = -44^{\circ},77$ En cm^{-1}	$[\alpha]_{546} = +2^{\circ},48$ En cm^{-1}	$[\alpha]_{546} = +6^{\circ},15$ En cm^{-1}
837 Ff (4)	827 ff (1)	778 Ff (7)	778 Ff (7)
925 ff (1)	825 Ff (5)	949 Ff (5)	896 ff (1)
993 F (10)	993 F (10)	973 Ff (5)	949 ff (1)
		993 F (10)	993 F (10)

En ce qui concerne les *moments dipolaires* des esters méthyliques éthylique et propylique des acides cyclopentane et cyclohexane carboxyliques, on ne constate pas de différence sensible entre les dérivés en C_5 et C_6 .

Toutefois, dans chaque série, le premier terme possède un moment dipolaire plus élevé que les suivants, la différence la plus nette s'observant avec les dérivés cyclopentaniques :

C ₅		C ₄	
—COO.CH ₃	$\mu = 1,63 + -0,006 D$	—COO.CH ₃	$\mu = 1,40$
—C ₂ H ₅	1,28	—C ₂ H ₅	1,27
—C ₃ H ₇	1,22	—C ₃ H ₇	1,17

Sur quelques thiols et thio-éthers alicycliques actifs;
par MM. MOUSSERON et GRANGER.

Les auteurs ont préparé les méthyl-3-cyclohexanethiols stéréoisomères par action du soufre sur le méthyl-3-chlorocyclohexyl-magnésium selon la technique de MAILHE et MURAT (*Bull.* (4), 1910, 7, 288); les deux méthyl-3-chlorocyclohexane étant préparés par action soit de ClH, soit de PCl₅ sur le méthyl-3-cyclohexanol actif sachant que PCl₅ fournit le stéréoisomère *trans* presque à l'état de pureté, tandis que ClH donne un mélange de *cis* et *trans* (*Bull.* (5), 1938, 1265).

Après rectification très soignée, on parvient à séparer ces deux thiols stéréoisomères; on peut penser que celui obtenu par PCl₅ est le thiol *trans*, tandis qu'après purification, le thiol *cis* peut être isolé à l'état pur.

	Eb ₁₀₀	d ₂₀	n _D ²⁰	n _D	[α] _D ²⁰
<i>trans</i>	171°	0,9140	1,4663	0,0580	+ 5°50
<i>cis</i>	166°	0,9160	1,4647	0,0459	— 2°24

Les deux méthyl thio méthyl-3-cyclohexane ont été préparés soit par sodation par l'amidure de sodium en milieu étheré, puis action de l'iodure de méthyle, soit encore par action de ce dernier sur le magnésien traité préalablement par le soufre; après distillation fractionnée, on sépare :

<i>trans</i>	186°	0,9220	1,4845	0,0120	+ 1°45
<i>cis</i>	184°	0,9227	1,4825	0,0090	— 6°10

Le disulfure correspondant au méthyl-3-cyclohexane *trans* a été séparé lors de la préparation du thiol et présente les caractères suivants : Eb₂₀ = 198°, d₂₅ = 0,948, n_D²⁵ = 1,5050, [α]_D²⁵ = — 8°,10.

Sur l'appareil de Marsh;
par M. JAULMES.

L'auteur complète une communication faite en collaboration avec M. Rivemale en juillet 1939 (*Bulletin*, 1940, p. 68) relative aux règles du dégagement de l'arsenic dans l'appareil de Marsh. Si A désigne la quantité d'arsenic contenue initialement dans les M cm³ de liquide introduit dans l'appareil, α celle qui y reste après le dégagement de N cm³ d'hydrogène, K coefficient de

passage de l'arsenic déjà défini, on a constamment la relation déjà indiquée :

$$\frac{a}{A} = e^{-\frac{KN}{M}}$$

En réalité, la capacité de P non occupée par le liquide dans le générateur et le tube porte-coton complique un peu le phénomène, la relation suivante tient compte de ce facteur et elle s'applique d'une façon plus rigoureuse à la pratique :

$$\frac{A}{a} = \frac{M}{M - KP} e^{-\frac{KN}{M}} - \frac{KP}{M - KP} e^{-\frac{N}{P}}$$

Il convient d'ajouter aux facteurs qui font varier K l'*agitation énergétique* du zinc dans l'acide : la valeur de K, qui est normalement, de 0,07 peut atteindre 0,2 dans cette condition. De plus, avec l'acide chlorhydrique, on a obtenu pour K la même valeur qu'avec l'acide sulfurique.

Microdosage du plomb par la réaction à la dithizone :

par M. JAULMES.

L'auteur décrit une technique permettant d'obtenir une plus haute sensibilité et une plus grande sécurité dans l'emploi de cette méthode. Tous les réactifs doivent être exempts de plomb ; pour cela il a été trouvé préférable de ne choisir que ceux qui peuvent être distillés facilement. La solution plombique est additionnée d'une solution d'acétate, de cyanure et de sulfite d'ammonium à p^H 9,5 (solution dite ACNS), de dithizone en solution aqueuse ammoniacale et sulfatée, et de tétrachlorure de carbone lavé préalablement avec une solution de sulfite d'ammonium pour la débarrasser de toutes traces de chlore. Ce tétrachlorure contenant la dithizone plombique est ensuite lavé avec une dilution d'ACNS. On ajoute ensuite quelques gouttes d'acide chlorhydrique 2 N et on compare l'intensité de la teinte verte obtenue à une gamme. L'étude des variations des coefficients de partage de la dithizone et de sa combinaison plombique entre l'eau et le tétrachlorure de carbone en fonction du p^H a été faite : elle montre que c'est bien aux environs du p^H 9,5 qu'il faut se placer pour les lavages. Sensibilité obtenue 0,0005-mg.

Pour l'extraction du plomb contenu dans les liquides biologiques (sang) il a paru préférable de précipiter le plomb, après la destruction de la matière organique, et addition de bichlorure de mercure à l'aide de SH_2 ; après lavage, le précipité mixte est dissous dans l'eau régale, évaporé dans une capsule de silice et le résidu est calciné à 400° pour chasser le Cl_2Hg sans perdre de Cl_2Pb .

*Sur l'obtention électrochimique de carbures acycliques
et cycliques;*

par Raymond LAUTIE.

De préférence à 40°, on électrolyse une solution aqueuse concentrée d'un sel alcalin ou alcalinoterreux de l'acide butyrique ou isobutyrique, légèrement acidifiée par l'acide organique pendant toute l'opération. On utilise un seul bac électrolyseur dans lequel plongent plusieurs électrodes en platine ou en charbon, convenablement branchées. La liqueur est brassée.

La densité du courant alternatif ne dépasse pas l'ampère par cm². Le nombre de périodes est d'environ quarante mais peut atteindre, sans trop d'inconvénients, quatre-vingts à quatre-vingt-dix.

Les avantages pratiques du courant alternatif sur le courant continu sont nombreux :

- 1° Suppression de la polarisation;
- 2° Simplification dans le montage et la construction;
- 3° Prix de revient du courant beaucoup plus bas.

A côté des hexanes, se font souvent de faibles quantités d'hexènes avec les électrodes polies. On évite cette production secondaire avec des électrodes recouvertes de matières conductrices poreuses et mieux encore en exerçant sur l'électrolyseur une pression suffisante. L'augmentation de pression a aussi l'avantage de diminuer la volatilité des hydrocarbures, ensuite de permettre l'électrolyse à 70° et plus, ce qui accroît la conductivité et la concentration en sels et d'éviter enfin diverses réactions parasites. L'effet de la pression est tout aussi favorable en courant continu. Toute cette technique s'applique à tous les sels solubles dans l'eau et conducteurs, à l'état pur ou mélangés entre eux, des monoacides et des diacides, en particulier du type acide adipique, pour donner dans ce cas, les cyclanes. Un mémoire détaillé paraîtra dans ce bulletin, pour préciser la théorie, les conditions opératoires, les artifices employés pour accroître et maintenir la solubilité des sels, enfin le montage pratique complet.

Sur la constante K_p de Guldberg et Waage;

par MM. L. GAY et R. LAUTIE.

Toute la mécanique chimique (en ce qui concerne la *susceptibilité* que présente une transformation physico-chimique de s'effectuer *spontanément*) peut être basée, non pas *directement* sur la connaissance des chaleurs Q_p de transformation, à pression constante (comme l'espérait Berthelot), mais sur celle des constantes K_p de Guldberg et Waage, ou mieux de $K = \log_e K_p$ qui (comme les chaleurs de transformation) vérifie la loi des états initial et final.

Nous nous sommes efforcés d'établir une règle générale — en ce qui concerne les équilibres physico-chimiques en milieu *homogène gazeux* ou bien *hétérogène* constitués par une phase gazeuse

et un ou plusieurs solides chimiquement purs — permettant de calculer, approximativement, K , à partir des seules données de la calorimétrie, donc de baser, *indirectement*, toute la Mécanique chimique sur la *seule* connaissance des chaleurs de transformation, atteignant, ainsi, le but que s'était proposé Berthelot.

Nous avons établi, à partir de la règle empirique de Le Chatelier-Matignon

$\frac{Q_p}{\theta}$ voisin de 34 (où θ est la température absolue d'équilibre sous 1 atmosphère)

applicable aux systèmes *monovariants* entre gaz et solides, la relation générale :

$$K = (7,5 \pm 1,5) \Delta N - \frac{Q_p}{4,6T}$$

(unité de pression : l'atmosphère)

où ΔN est l'accroissement du nombre des molécules gazeuses qui résulte de la transformation considérée.

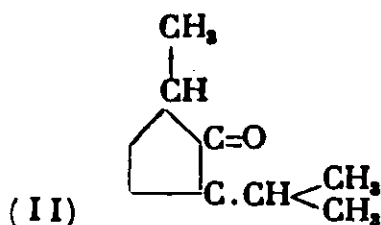
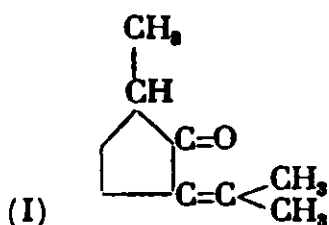
Si ΔN est nul, cette relation devient :

$$K = \pm 1,5 - \frac{Q_p}{4,6T}$$

Nous avons pu vérifier cette relation pour un grand nombre de réactions d'équilibre chimique. C'est du battement des résultats obtenus de part et d'autre de la moyenne 7,5 que nous avons déduit le terme d'approximation $\pm 1,5$.

*Spectres Raman de la camphorone, de la pulégénone
et de leurs produits d'Hydrogénation;
par M. Raymond CALAS.*

La Camphorone (I) et la Pulégénone (II) possèdent deux doubles liaisons conjuguées; or divers auteurs, en particulier



Bourguel, Piaux, Kolrausch, M^{lle} Gredy, ont montré en série aliphatique et en série aromatique, l'influence des conjugaisons de liaisons multiples se traduisant par un abaissement notable des fréquences caractéristiques et un renforcement de l'effet Raman.

Le nouvel exemple présenté ici montre que l'orientation respective des doubles liaisons doit entrer également en ligne de

compte. Pour les deux composés étudiés, la conjugaison amène bien un abaissement des fréquences afférentes aux fonctions considérées; en effet, la raie du carbonyle, en général voisine de 1740 passe à 1713 pour la camphorone et 1704 pour la pulégénone; de même la raie voisine de 1660, caractéristique de la liaison éthylénique, passe à 1636 pour la camphorone et 1632 pour la pulégénone. Mais on observe que l'abaissement de fréquence est plus important pour la pulégénone; de plus, l'intensité des deux raies y est la même et forte, alors que pour la Camphorone elle diffère beaucoup: la raie 1636 est très nettement renforcée, la raie 1713 est au contraire affaiblie.

L'étude de l'effet Raman sur les produits d'Hydrogénation de ces composés ne paraît pas susceptible de donner des renseignements intéressants au point de vue de l'isomérisation *cis-trans*.

Les spectres des dihydrocamphorones *cis* et *trans* sont très voisins, comme d'ailleurs les constantes physiques de ces corps (R. Calas, *C. R.*, 1938, **206**, 59). — De même les spectres des dihydrocamphorols *cis-cis* et *cis-trans* (R. Calas, *C. R.*, 1937, **204**, 984) présentent des différences très faibles.

Fréquences Raman en cm^{-1} :

Camphorone. 270 (fff), 349 (ff), 392 (ff), 595 (fff), 690 (F), 861 (F), 957 (f), 1079 (fff), 1171 (fff), 1270 (f), 1332 (fff), 1382 (ff), 1440 (T F, L), 1636 (T F), 1713 (f), 2873 (F) et 2920 (F) (doublet), 2965 (F), 3135 (f).

Pulégénone. 276 (f), 301 (ff), 546 (ff), 596 (ff), 695 (F), 739 (f), 778 (f), 845 (F), 921 (fff), 958 (fff), 988 (ff), 1042 (ff), 1094 (F, L), 1285 (f), 1319 (ff), 1383 (ff), 1446 (T F, L), 1632 (T F), 1704 (T F), 2884 (F) et 2920 (F) (doublet), 2968 (F), 3135 (f).

Dihydro-camphorone cis. 171 (fff), 243 (ff), 310 (fff), 356 (fff), 563 (ff), 643 (f), 697 (F), 732 (F), 840 (ff), 957 (ff), 1010 (f), 1082 (f), 1190 (f), 1257 (f), 1446 (F, L), 1735 (F, L), 2880 (F), 2965 (F).

Dihydro-camphorone trans. 171 (fff), 243 (fff), 310 (fff), 356 (ff), 427 (fff), 574 (f), 638 (ff), 692 (f), 747 (F), 814 (ff), 846 (ff), 957 (ff), 1010 (f), 1196 (ff), 1269 (fff, L), 1383 (fff), 1443 (F, L), 1729 (F, L), 2880 (F), 2965 (F).

Dihydrocamphorol cis-cis. 296 (ff), 335 (fff), 447 (fff), 482 (ff), 638 (fff), 786 (F), 806 (ff), 845 (ff), 956 (ff), 995 (ff), 1034 (ff), 1171 (fff), 1220 (fff), 1452 (F, L), 2880 (F), 2965 (F).

Dihydrocamphorol cis-trans. 296 (fff), 335 (fff), 447 (fff), 482 (ff), 625 (fff), 786 (F), 806 (f), 855 (ff), 908 (ff), 956 (ff), 995 (ff), 1171 (fff), 1294 (fff) et 1333 (fff) (doublet), 1452 (F, L), 2880 (F), 2965 (F).

Spectres Raman d'esters en série cyclanique;

par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Raymond CALAS.

L'étude des spectres Raman de quelques esters isomères dans lesquels le groupement ($=\text{CO}$) est tantôt attaché sur le noyau cyclanique, tantôt sur le radical méthyle, a été effectuée.

Ces composés sont les suivants: le cyclopentane carbonate de

méthyle, l'acétate de cyclopentyle, le cyclohexane carbonate de méthyle, l'acétate de cyclohexyle; ces clichés ont été mis en parallèle avec ceux du cyclopentanol et du cyclohexanol carbonate de méthyle.

Il résulte de cette comparaison que les principales raies de chacun de ces spectres se trouvent dans les mêmes régions :

a) La raie Raman caractéristique du carbonyle est à 1733 cm^{-1} et 1735 cm^{-1} pour le cyclopentane et le cyclohexane carbonate de méthyle; 1725 cm^{-1} et 1726 cm^{-1} pour les acétates de cyclopentyle et de cyclohexyle, 1729 cm^{-1} et 1716 cm^{-1} pour le cyclopentanol et le cyclohexanol carbonate de méthyle;

b) Aucune modification importante n'apparaît pour la raie 1440 (des CH_2);

c) Une raie forte et nette à : 1005 , 1003 , 1002 pour le cyclopentane carbonate de méthyle, l'acétate de cyclopentyle et le cyclopentanol carbonate de méthyle; et à : 1039 , 1022 , 1020 pour le cyclohexane carbonate de méthyle, l'acétate de cyclohexyle et le cyclohexanol carbonate de méthyle;

d) La raie forte de la région 800 (840 , 892 , 892 , 791 , 798 , 782) semble se déplacer en suivant la loi approchée déjà énoncée par nous (1). (Le produit de la fréquence Raman par le nombre d'atomes de carbone du cycle est sensiblement constant : $f \times n \times 10^{-8} = 38,5$). Nous avons : $35,30$; $39,70$; $39,70$; $37,60$; $38,20$; $36,70$.

D'autres détails seront donnés dans un mémoire d'ensemble publié au bulletin.

Sur les β -chlorodécaldines stéréoisomères;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL.

Poursuivant l'étude des β -chlorodécaldines stéréoisomères, l'auteur a obtenu les résultats suivants :

1° La chloruration directe de la décaldine *cis* conduit à un dérivé β -monochloré dont la transformation en décalol a permis de séparer par cristallisation fractionnée des phtalates, puis des exalates : $1/6$ environ de β -décalol, $F : 105^\circ$, et $5/6$ de β -décalol $F : 19$;

2° La chloruration directe de la décaldine *trans* donne un ester β -monochloré, dont la transformation en β -décalol, puis en phtalate acide et oxalate a permis de séparer : $1/6$ environ de β -décalol, $F : 53$, et $5/6$ de β -décalol, $F : 75^\circ$;

3° L'action de l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 150° , du pentachlorure de phosphore, du chlorure de thionyle, sur le β -décalol *trans*, $F : 75^\circ$, a donné une β -chloro-décaldine qui, après transformation en décalol, conduit au décalol initial et à son phtalate acide $F : 180^\circ$;

4° Le chlorure de thionyle réagissant sur le β -décalol *cis* $F : 105^\circ$ (à froid) permet d'obtenir une β -chloro-décaldine *cis* pure, puisque

¶ (1) C. R., 1932, 194, 1574.

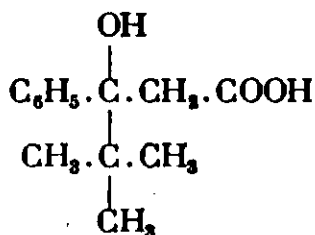
après transformation en β -décàlcol on a une phényluréthane, F: 132, qui est la phényluréthane du β -décàlcol F: 105°.

Le pentachlorure de phosphore et l'acide chlorhydrique (tubes scellés) donnent avec le même alcool une très forte proportion de β -chlorodécàline *cis* (non isomérisée). En effet, après transformation en décàlcol, le fractionnement de la phényluréthane permet de séparer un corps F: 132° (celui de la phényluréthane du décàlcol F: 105°) et des produits de queues, impurifiables: F: 100-105°, qui seraient la phényluréthane du décàlcol F: 17.

Sur les acides β -pseudobutylcinnamiques;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Georges TSATSAS.

La réaction de Reformatsky utilisée par Schröter et Wülfing pour préparer quelques dérivés β -substitués de l'acide cinnamique a permis aux auteurs d'obtenir l'acide β -pseudobutylcinnamique.

En effet: la triméthylacétophénone condensée avec le bromoacétate d'éthyle en présence de zinc ou de magnésium, en milieu benzénique absolu, a donné l'ester éthylique de l'acide β -phényl- β -pseudobutyl hydracrylique:



(Eb₁₆ = 162°; D₂₀²⁰: 1,0364; n_D²⁰: 1,50043; R. M.: calculée, 71,04; trouvée 71,04; C 0/0; trouvé, 71,70; calculé, 71,94; H 0/0: trouvé, 8,95, calculé 8,86.)

Par saponification on isole l'oxyacide correspondant F: 141°-142°.

La déshydratation de l'acide β -phényl- β -pseudobutylhydracrylique par le mélange, anhydride acétique + chlorure d'acétyle, a donné trois composés:

a) Un produit neutre qui est un carbure: le 1-phényl-1-pseudobutyl-éthylène;

b) Deux produits acides, l'un fusible à 120° et l'autre à 90°. L'analyse et les propriétés de ces composés permettent de penser que l'on se trouve en présence des deux acides β -pseudobutylcinnamiques stéréoisomères.

RÉUNION DU 10 MAI 1941.

Présidence de M. CANALS, Président.

M. BENEZECH est élu à l'unanimité Vice-Président de la section en remplacement de M. FOURCADE.

Les communications suivantes sont ensuite présentées :

*Obtention d'une graisse de peau émulsionnable
et d'huile de pépins de raisin émulsionnable;*

par M. Émile CARRIÈRE.

Le but de cette étude a été de mettre à la disposition des mégisseries une graisse émulsionnable susceptible de remplacer les huiles de ricin ou de poissons sulfonées et les alcools supérieurs sulfonés qui servaient à l'assouplissement et au nourrissage des peaux, mais que les industriels ne peuvent plus se procurer.

La graisse de peau d'agneau a été fournie à M. Carrière par la Maison Artières de Millau, qui fabrique des colles et gélatines en traitant les rognures de peaux qui proviennent de l'industrie millavoise de la ganterie.

La graisse de peau examinée est très molle; la moitié du produit se trouve sous forme d'acides gras. Le point de fusion de la graisse est 33°-34°; celui des acides gras 39°-40°. La graisse renferme 11 0/0 d'insaponifiable, dont 3 0/0 de cholestérol. Son indice d'iode est faible: 30 environ. L'indice de saponification est assez élevé: il est de 208.

La graisse est sulfonée en la portant vers 30° pour la liquéfier. On utilise un poids d'acide sulfurique concentré égal à 15 0/0 de celui de la graisse. La graisse sulfonée est relarguée 2 fois, avec 2 fois son poids d'une solution de chlorure de sodium à 8 0/0.

Le pouvoir émulsionnant est éprouvé en mettant la graisse sulfonée dans 10 fois son poids d'eau; en portant les émulsions durant une heure à 60°. Ces conditions sont voisines des conditions d'emploi. Les acides sont partiellement neutralisés par la soude, en se basant sur les virages d'indicateurs colorimétriques de p_{α} . L'émulsion résiste bien à toute séparation pour un p_{α} voisin de la neutralité, compris entre 6 et 7. La graisse émulsionnable ainsi obtenue est utilisée par la fabrique de gants Buscarlet; c'est cette fabrique qui a demandé à M. Carrière d'étudier la graisse de peau d'agneau.

L'huile de pépins de raisin est sulfonée à la température ordinaire au moyen de 20 0/0 à 25 0/0 d'acide sulfurique concentré. On ajoute l'acide sulfurique peu à peu en refroidissant et en agitant. L'huile sulfonée est relarguée 2 fois avec 2 fois son poids d'une solution de chlorure de sodium à 8 0/0. L'huile sulfonée est partiellement neutralisée en se basant sur le virage de réactifs colorimétriques de p_{α} . On obtient une émulsion stable dans les conditions précédemment décrites, pour un p_{α} d'environ 6.

L'huile sulfonée doit être émulsionnée et partiellement neutralisée, tout de suite après la sulfonation. Elle se conserve bien sous forme d'émulsion.

Les essais ont été effectués par M^{lle} Marret, aide technique rétribuée par le Centre national de la Recherche scientifique.

*Précipitation et dosage des molybdates
sous forme de molybdate mercureux;
par MM. Émile CARRIÈRE et Henri GUITER.*

La formation des molybdates par précipitation est sous la dépendance étroite du p^H , comme l'ont reconnu M. Carrière et M^{lle} Lasri (1) pour les molybdates de Baryum. Il est fait usage d'une solution de paramolybdate d'ammonium de molarité 8/100 (Mo O_3 mol g)

litre qui est précipitée par une solution nitrique de nitrate mercureux $\frac{0,6(\text{NO}_3\text{Hg mol g})}{\text{litre}}$. Par addition de quantités

déterminées de soude ou d'acide nitrique, on fait varier le p^H préalablement à la précipitation. Le p^H est déterminé après précipitation. On observe que la précipitation de l'acide molybdique n'est complète sous la forme de molybdate mercureux que pour un p^H compris entre 0,9 et 4,8. Le précipité jaune beige obtenu répond à la composition: $4\text{MoO}_3, 3\text{Hg}_2\text{O}$. Par séchage il donne une poudre jaune clair à froid, vermillon à chaud.

Par chauffage, vers 400° ce molybdate se décompose en donnant le molybdate mercurique: $4\text{MoO}_3, 3\text{HgO}$ qui est gris blanc à chaud et à froid.

Par un chauffage plus accentué vers 600° le sel mercurique se décompose à son tour en donnant un résidu d'anhydride molybdique.

Les molybdates obtenus ont été analysés d'une part en se basant sur la décomposition thermique, d'autre part en déterminant le mercure et l'acide molybdique dans le filtrat. Le mercure est précipité sous forme de chlorure mercureux par une quantité connue d'acide chlorhydrique titré employée en excès.

L'excès d'acide chlorhydrique est précipité sous forme de chlorure d'argent que l'on dose. Après élimination de l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, l'acide molybdique est déterminé sous forme de molybdate de benzidine que l'on sèche et calcine (2).

L'élimination totale de mercure exige une température telle que l'anhydride molybdique se volatilise sensiblement, en sorte que la méthode de dosage de l'anhydride molybdique basée sur précipitation et la calcination de son sel mercureux n'est pas précise à plus de 5 0/0.

*Dosage des mélanges sulfonylitrés
au moyen du chlorhydrate de benzidine;
par M. Émile CARRIÈRE.*

Le dosage comporte les déterminations suivantes:

1° Acidité totale sur une prise d'essai d'environ 1 g en se servant du flacon-goutte à col rodé de Trélat en employant la potasse N/2 et la phénol-phtaléine comme indicateur;

(1) CARRIÈRE et M^{lle} LASRI, C. R., 1938, 207, 1048.

(2) CARRIÈRE et M^{lle} LASRI, Bull. Soc. chim., 1938, 5, 1271.

2° Dosage des vapeurs nitreuses au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium;

3° Dosage de l'acide sulfurique sur la prise d'essai ayant servi à la détermination de l'acidité totale en précipitant préalablement l'acide sulfurique sous forme de sulfate de benzidine. Pour ce dosage, la prise d'essai doit être diluée environ 150 fois pour empêcher l'acide nitrique de précipiter.

Le précipité de sulfate de benzidine est filtré sous le vide, sur un entonnoir en verre fritté. En l'entraînant par un jet de pissette on le fait passer dans un bécher et on dose l'acide sulfurique à 50° au moyen de potasse N/2 en employant la phénol-phtaléine comme indicateur. La benzidine ne colore pas en rouge la phénol-phtaléine, cette propriété permet par suite un dosage précis de l'acide sulfurique.

Le dosage des mélanges sulfo-nitriques est ainsi ramené à deux titrages alcalimétriques et à un dosage de vapeurs nitreuses.

Voici les résultats de dosages d'acide sulfurique 0/0 de divers mélanges sulfo-nitriques, en employant d'une part la méthode classique du nitromètre et d'autre part la méthode à la benzidine :

N° des analyses.....	I	II	III	IV	V
SO ₂ H ₂ 0/0 par emploi du nitromètre.	21,7 0/0	18,3 0/0	12,3 0/0	16,5 0/0	18,6 0/0
SO ₂ H ₂ 0/0 par méthode à la benzidine.	22,4 0/0	18,1 0/0	12,4 0/0	16,7 0/0	18,8 0/0

Il est fait usage d'une solution renfermant 28 g de chlorhydrate de benzidine; on dédouble cette solution au moment de s'en servir.

*Réactions élémentaires du processus global d'oxydation du cuivre
à température élevée;*

M. Gabriel VALENSI étend les applications et les vérifications expérimentales de la théorie de l'oxydation des métaux possédant deux valences (*Soc. Chim.*, Séance 13-11-36; Bull. [5]-4-1937, 28. Compt. Rend. 203, 1936, 1252).

Soient k' , k les constantes individuelles d'attaque (variation horaire du carré des grammes absorbés par cm²) pour les réactions simples :



En posant $r = \frac{k}{k'}$, le rapport entre les quantités respectivement fixées par Cu₂O et Cu, au cours du processus global où les deux oxydes se forment simultanément sur le métal, s'exprime par :

$$u = \frac{1}{2} \left[\sqrt{r^2 + 6r + 1} - (1 + r) \right] \quad (1)$$

$$\left(\frac{\text{grammes de CuO}}{\text{grammes de CuO} + \text{grammes de Cu}_2\text{O}} \right)$$

est $x = \frac{u}{0,9 + 0,1 u}$ (2)

la constante générale d'attaque, sous les conditions complexes, est :

$$K = \frac{u + 1}{u} k \quad (3)$$

Sous la pression de 760 mm d'oxygène, k a été trouvé lié à la température absolue par la formule :

$$k = 0,0268 \cdot e^{-\frac{10970}{T}}$$

Sous des pressions voisines des tensions de dissociation de CuO, k' a été trouvé lié à la température absolue par la formule :

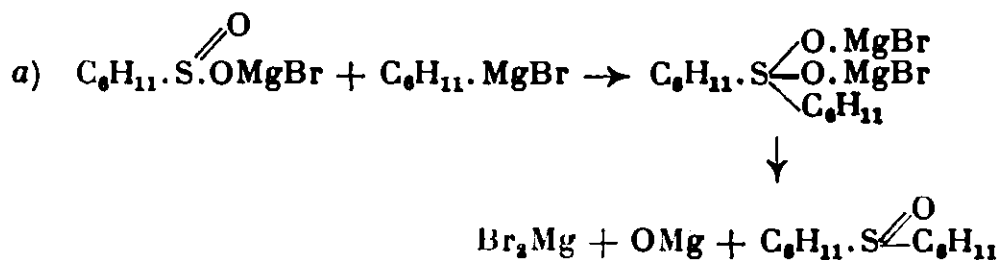
$$k' = 957 \cdot e^{-\frac{18850}{T}}$$

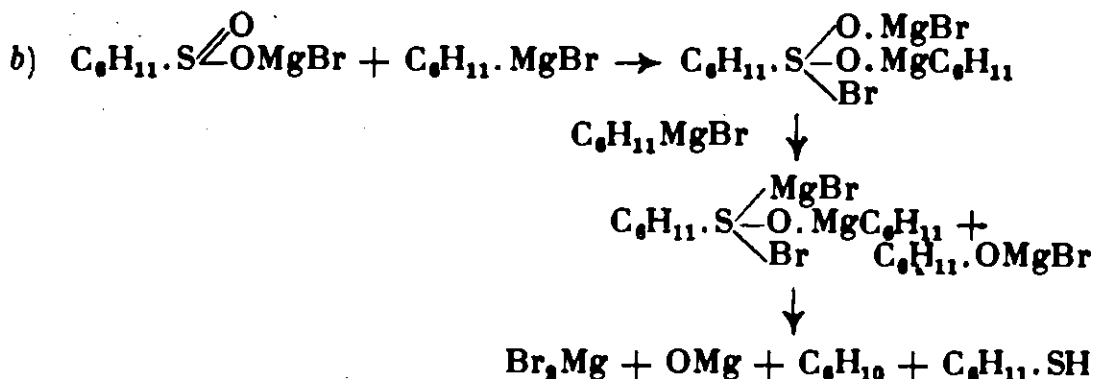
Les calculs numériques de x et k , d'après ces valeurs et les équations (1) (2) (3), fournissent des résultats en accord avec les déterminations expérimentales précédemment publiées (Compt. Rend. 203, 1936, 1354).

Sur l'action de SO₂ et des sulfites alcalins en série alicyclique;
par M. MOUSSERON.

I. — BORSCHÉ et LANGE (*Ber.*, 1905, **38**, 2766) ont montré que l'action de SO₂ sur les magnésiens ne conduisaient pas uniquement aux acides sulfoniques qui, par oxydation permanganique, fournissent les acides sulfoniques; il se forme également du cyclohexanol, du dicyclohexyle, du sulfoxyde.

De notre côté nous avons envisagé l'action d'un excès de magnésien sur une partie de magnésien préalablement traité par SO₂, comme nous l'avions fait pour Co₂ (MOUSSERON et GRANGER, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **204**, 986); il se forme même par désoxydation poussée du magnésien du cyclohexanethiol à partir du bromure de cyclohexylmagnésium; les réactions suivantes permettent de concevoir le mécanisme de formation des produits secondaires :



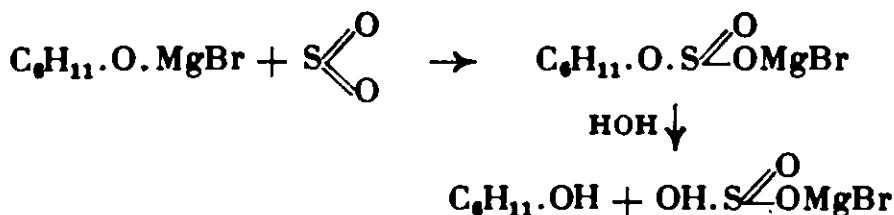


II. — Nous avons également examiné l'action de SO_2 sur les alcoolates organo-magnésiens comme IVANOFF l'avait réalisé pour la carbonatation (*C. R. Ac. Sc.*, 1929, **189**, 51).

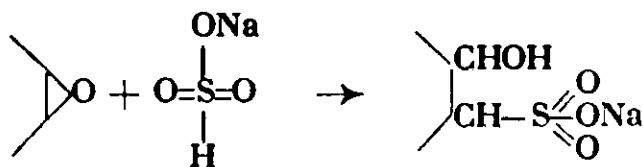
Le bromure de cyclohexyl-magnésium est agité avec de l'oxygène sec puis avec SO_2 ; après avoir éliminé la totalité de SO_2 par un courant d'azote tout en chauffant faiblement, l'ensemble est décomposé par l'eau.

Le liquide étheré contient du cyclohexanol, tandis que la solution aqueuse concentrée, laisse déposer des cristaux de sulfite de magnésium; l'eau mère traitée par le permanganate, puis par le carbonate de potassium, ne contient pas d'acide cyclohexane sulfonique.

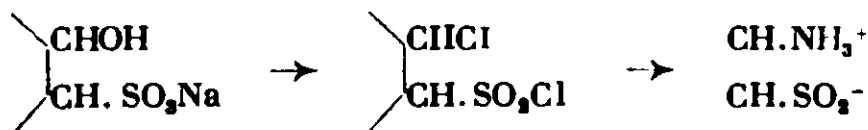
Il est donc possible de penser que l'on a la réaction :



III. — Nous avons repris le travail de BRUNEL (*Ann. Chim. et Phys.* [8], 1905, **6**, 249) sur la fixation du sulfite acide de sodium sur l'époxycyclohexane, afin de prouver que le produit obtenu était un dérivé oxysulfoné selon le schéma :



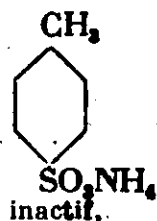
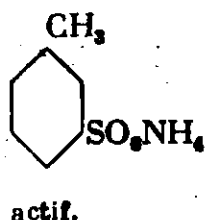
Reprenant les indications de LAUER et HILL (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1873) sur l'époxyéthane, nous sommes parvenus à obtenir la taurine correspondante ($F = 300^\circ$, dec) :



Divers composés voisins ont été préparés, composés sodiques en C_6 et C_7 , composés ammoniacaux en C_6 et C_6 ; la combinaison du sélénite acide de sodium s'effectue avec l'époxycyclohexane, mais l'ouverture du pont oxydique est beaucoup plus difficile.

IV. — Nous avons étudié le mode de fixation du bisulfite d'ammonium sur le méthyl-4-cyclohexène actif $[\alpha]_{589} = +109^\circ$ selon les données de KOLKER et LAPWORTH (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, 127, 311) afin de montrer comment devait s'effectuer la

fixation de $\text{H}-\text{S}(=\text{O})_2\text{ONa}$ sur la double liaison; cette étude entreprise sur un cyclène actif permet la séparation plus facile des deux composés théoriques possible :



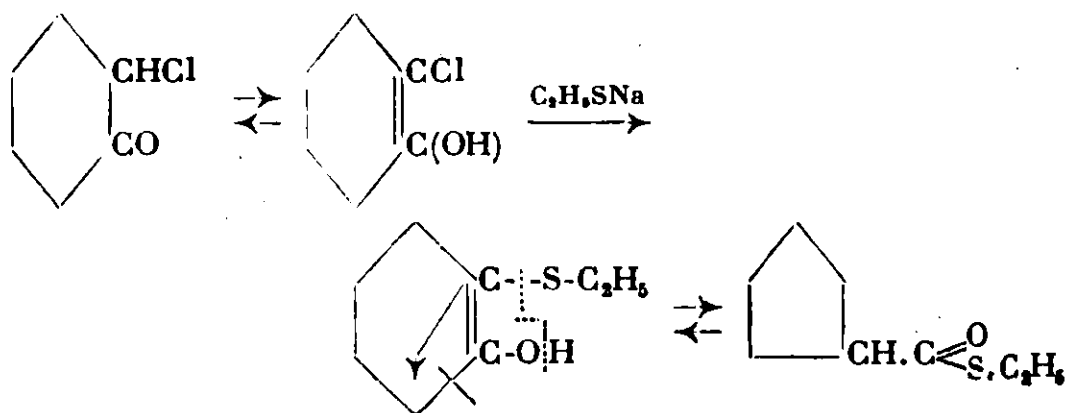
Il a été en effet possible de séparer en tête une faible quantité de sel de baryum inactif sur la lumière polarisée, tandis que la plus grande proportion correspondait à un méthyl-3-sulfonate de baryum actif $[\alpha]_{589} = +4^\circ 38$ (eau C = 2,5 0/0).

Sur divers dérivés sulfurés alicycliques;
par M. MOUSSERON.

L'auteur a obtenu un certain nombre de composés sulfurés, les thiols étant préparés par traitement des magnésiens mixtes par le soufre et les thioéthers par action de CH_3I sur le magnésien sulfhydrilé; ainsi ont pris naissance :

		d_{20}	n_D^{25}
Méthyl 3-thiométhylcyclopentane	$\text{Eb}_{700} = 180^\circ$	0,9280	1,4675
Méthyl 3-thiométhylcyclohexane	$\text{Eb}_{700} = 190^\circ$	0,9320	1,4720
Décahydronaphtalène thiol	$\text{Eb}_{700} = 122^\circ$	0,9806	1,5115
Méthyl décahydronaphtyl thio-éther	$\text{Eb}_{700} = 240^\circ$	0,9638	1,4988
Disulfure de décahydronaphtyle	$\text{Eb}_{700} = 230^\circ$	1,022	1,5437

L'acide thiocyclopentane carbonique $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{C}(=\text{O})\text{SH}$ a été préparé par action du mercaptide de sodium sur la chloro-2-cyclohexanone; la réaction de régression de cycle imaginé par FAWORSKY à partir des alcoolates, peut également s'interpréter avec la forme énolique selon le mécanisme :



On sépare après purification l'acide cyclopentane thiocarbo-
nique $F = 92-93^\circ$, qui traité par PCl_5 en milieu benzénique, puis
par l'eau conduit à l'acide cyclopentane carbonique qui, après
purification par distillation très poussée possède un point de
fusion de 40° , nettement plus élevé que celui indiqué par les
auteurs. Ajoutons que si le taux de régression est de 40 0/0 avec
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{ONa}$, il n'est que de 20 0/0 avec $\text{C}_5\text{H}_8\text{SNa}$; on isole en outre
un produit liquide $d_{25} = 1,0368$, $n_D^{25} = 1,5006$.

Dérivés dithiocyanés de cyclènes;
par MM. MOUSSERON et R. GRANGER.

Divers dithiocyanates ont été préparés afin d'identifier les
cyclènes, selon la technique de ALLEN (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939,
61, 750) par action du sulfate de cuivre anhydre et du thiocyanate
de potassium en milieu acétique sur le cyclène.

Il a été ainsi possible d'obtenir une série de composés bien
cristallisés, le plus souvent dans l'alcool éthylique, méthylique,
ou dans le benzène, sauf pour le cyclopentène et le phényl cyclo-
hexène qui conduisent à des produits visqueux incristallisables.

Méthyl-1-cyclohexène	F. = 60°	
Méthyl-4-cyclohexène	81°	
Éthyl-1-cyclohexène	83°	
Propyl-1-cyclohexène	82°	
Méthène cyclohexène	63°	
Méthyl-3-méthène cyclohexane actif	81°	$[\alpha]_{D_{25}} = + 222.80$
Dihydro naphthalène	113°	
Octohydronephthalène	74° et 101°	

Sur quelques éthers cyclohexaniques;
par MM. MOUSSERON et R. ORANGER.

Poursuivant divers travaux entrepris (*C. R. Ac. Sc.*, 1937, 205,
327) les auteurs ont envisagé la préparation d'un certain nombre
de composés actifs en traitant les cyclanols par l'amidure de
sodium en milieu étheré ou benzénique puis par le sulfate de
méthyle, bromure d'éthyle..., selon les indications de LE BIHAN
(*Th. Univ. (Sciences)*, Nancy, 1927); après rectifications soignées
il a été possible d'isoler divers éthers alicycliques actifs inconnus
jusqu'ici :

	Eb_{760}	d_{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D_{25}}$
Méthyl-3-méthoxycyclohexane <i>cis</i>	150°	0,8672	1,4358	— 20.30
Méthyl-3-méthoxycyclohexane <i>trans</i>	151°	0,8667	1,4362	— 18.42
Méthyl-3-éthoxycyclohexane <i>trans</i>	162°	0,8627	1,4395	— 11.65
Méthyl-3-propoxycyclohexane <i>trans</i>	171°	0,8961	1,4489	— 7.84
Méthyl-3-isopropoxycyclohexane <i>trans</i>	173°	0,9150	1,4562	— 4.70

Il a été vérifié que dans les conditions d'expérience l'amidure
de sodium agissant sur les méthyl-3-cyclohexanols actifs *cis* et
trans ne provoquait pas de changement stéréochimique.

D'autre part le diméthoxy-1.2-cyclohexane *cis* a été préparé
par action de CH_3I sur le cyclohexanediol-1.2-*cis* en présence

d'oxyde d'argent selon le mode indiqué par PALFRAY et SABETAY (*Bull.* [4], 1928, **43**, 897) et il a été possible d'obtenir le produit attendu avec difficulté ($E_{b_{700}} = 132^\circ$; $d_{25} = 0,9720$; $n_D^{25} = 1,4592$) qui traité par PCl_5 puis par l'acétate d'argent conduit au diol *cis*.

Sur l'obtention et la bromuration de l'éthyl- α -naphtylcétone;
par M^{ue} G. CAUQUIL et M. R. CALAS.

Les auteurs ont essayé de préparer l'éthyl- α -naphtylcétone par action du bromure d' α -naphtyl magnésium sur le chlorure de propionyle à basse température (-10° environ).

Ce mode de préparation donne surtout de bons résultats dans la série hydroaromatique comme l'ont montré Darzens et Rost. Cependant Acree et ses collaborateurs (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1904, **37**, 625-628) obtenaient la phényl- α -naphtylcétone à partir du bromure d' α -naphtylmagnésium et du chlorure de benzoyle. — Dans le cas étudié, l'éthyl- α -naphtylcétone est obtenue avec un rendement ne dépassant pas 25 0/0.

Par action du bromure d' α -naphtylmagnésium sur le propionitrile (méthode classique de Biase) le rendement est bien meilleur (52 0/0) en cétone ($D_4^{18} = 1,2210$, $n_D^{18} = 1,61947$).

Cette synthèse avait déjà été effectuée par F.-F. Blicke et C.-E. Maxwell (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1780-1782) mais à cause de la guerre nous n'en avons été informés qu'après achèvement de notre travail.

L'éthyl- α -naphtylcétone donne par action du brome, à la température ordinaire et avec un rendement sensiblement quantitatif le 1- α -naphtoyl-1-bromoéthane ($F: 85^\circ$ après cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétone) composé particulièrement irritant pour les muqueuses.

Oxydation par l'anhydride sélénieux de la 3-méthylcyclohexanone[d];
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. TOUREILLE.

L'oxydation par l'anhydride sélénieux en milieu alcool éthylique absolu de la 3-méthylcyclohexanone[d] a permis de séparer:

1° Une 4-méthylcyclohexanedione-1-2 (*l*) [$E_{b_{18}} = 89$; $F = 30$; $D_4^{18} = 1,052$; $n_D^{18} = 1,5058$; $[\alpha]_D = 2,28$ $[\alpha]_1 = -5,41$, dioxime $F = 195^\circ$];

2° Un composé $E_{b_{18}} = 116$ analogue à celui obtenu par oxydation de la 3-méthylcyclohexanone racémique dans les mêmes conditions et qui est vraisemblablement le méthyl-1-éthoxy-3-cyclohexène-5-one-4.

*Obtention des 3-méthylcyclohexylamines cis et trans (*l*);*
par M^{lle} G. CAUQUIL, R. GUIZARD et M. R. CALAS.

En vue d'un travail ultérieur, les auteurs ont été amenés à étudier l'hydrogénation de l'oxime de la 3-méthylcyclohexanone (*l*) par le sodium et l'alcool absolu.

Le produit d'hydrogénation donne, avec l'acide benzoïque, un mélange de sels qui ont été séparés par cristallisation fractionnée dans l'acétone. On obtient 20 0/0 de benzoate F: 160 conduisant à une 3-méthylcyclohexylamine (Eb_{18} : 44°-45°, $[\alpha]$ 546: — 1°40, $D_{16.5}^{16.5}$: 0,8565, $n_D^{16.5}$: 1,45866, η_{sp} : 2,17 ctp., tartrate acide F: 165° et 80 0/0 de benzoate F: 110° correspondant à une 3-méthylcyclohexylamine (Eb_{18} : 47°5, $[\alpha]$ 546: — 2°94, $D_{16.5}^{16.5}$: 0,8507, $n_D^{16.5}$: 1,45387, η_{sp} : 1,463 ctp., tartrate acide F: 184°). Ce dernier isomère avait été obtenu par MM. Mousseron et Granger (*Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 59).

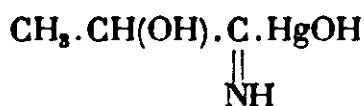
L'examen des diverses propriétés physico-chimiques de ces amines, en particulier les vitesses de décomposition des diazoïques, permet de penser que l'amine du benzoate F: 160° est l'isomère *trans*, le sel F: 110° correspondant à l'isomère *cis*.

Sur les lactamides (d + l) et active;
par M. Pierre VIÈLES.

1° *Combinaison mercurique*. — Il était admis que, contrairement à la plupart des autres amides, la lactamide ne se combine pas aux oxydes métalliques. Cependant, les solutions concentrées bouillantes de cette amide dissolvent facilement l'oxyde mercurique (rouge ou jaune). Par évaporation de la solution ainsi obtenue, on recueille une masse diaphane vitreuse. Cette dernière est reprise par l'alcool à 60° et, dans cette solution, la combinaison mercurique est précipitée par l'éther, puis séparée par centrifugation; on procède à plusieurs purifications analogues. La masse blanche, amorphe, préparée de cette façon est un véritable sel mercurique, précipitable par l'hydrogène sulfuré et l'iodure de potassium: ces réactifs régénèrent l'amide initiale (P. F. 74°).

Analyse de la lactamide mercurique:
Trouvé N 0/0 4,21 4,30 Hg 0/0 62,4 64,9
(Calculé pour $C_5H_9O_2$, NHg: N 0/0 4,58 Hg 0/0 65,8)

La formule brute ci-dessus correspondrait au sel basique:



2° *Lactamide lévogyre*. — Le dérivé dextrogyre n'a été décrit qu'assez récemment (1); son antipode a été préparé par action de l'ammoniaque sur le *l*-lactate d'éthyle (lévogyre) pur et fraîchement distillé, de pouvoir rotatoire $(\alpha)_{5461} = -11°99$. La lactamide active est sirupeuse, très difficilement cristallisable (P. F. environ 40°), même lorsqu'elle est régénérée de sa combinaison mercurique.

Pouvoir et dispersion rotatoires de la *l*-lactamide:

(1) FREUDENBERG et RHINO, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, t. 56, p. 199.

$[\alpha]_{5461}^{18} = -23.9$, $\alpha_{4358}/\alpha_{5461} = 1,76$, $\alpha_{5780}/\alpha_{5461} = 0,827$ en solution aqueuse à 16 0/0 et à 18°. (FREUDENBERG indique $[\alpha]_{5461} = +22.2$ pour le dérivé d.)

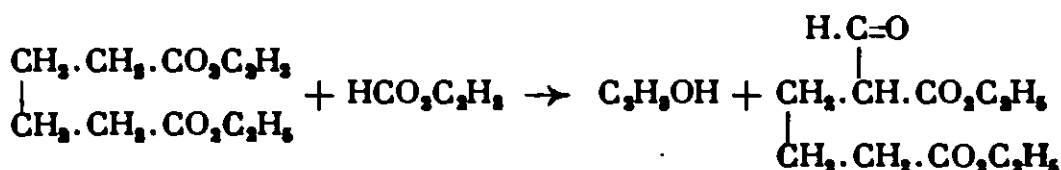
RÉUNION DU 12 JUILLET 1941.

Présidence de M. CANALS, Président.

*Obtention du formyladipate d'éthyle;
par M. Émile CARRIÈRE.*

Le formyladipate d'éthyle a été obtenu selon le processus utilisé par M. CARRIÈRE pour la préparation du formylsuccinate d'éthyle et du formyléthylsuccinate d'éthyle.

Cette condensation est représentée par l'équation suivante : (1)



En réalité, on obtient le dérivé sodé de la forme énolique tautomère.

Le sodium est mis en petits grains, en le fondant dans le ballon au sein du toluène bouillant. Lorsque la fusion est obtenue, le ballon est bouché rapidement, puis agité énergiquement. Le toluène est décanté, la poudre de sodium est transvasée dans 16 fois son poids d'éther absolu; on ajoute un poids d'éthanol absolu correspondant exactement au poids de sodium mis en œuvre. On abandonne vingt-quatre heures, pour que la formation de l'éthylate de sodium soit complète.

On ajoute ensuite lentement le mélange de formiate d'éthyle et d'adipate d'éthyle à l'éthylate de sodium refroidi à 0°. Le sodium, l'éthanol, le formiate d'éthyle présentent un excès de 20 0/0 par rapport à l'adipate d'éthyle mis en réaction.

On laisse la condensation se poursuivre pendant un jour et demi. Le produit de condensation est traité par de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau et additionné de 3 fois son poids de glace. Le poids d'acide sulfurique concentré est 7 fois celui du sodium mis en œuvre. On décante la couche étherée et on épuise à l'éther la couche aqueuse, l'éther d'épuisement étant ajouté à la couche étherée.

La solution étherée est lavée successivement avec un peu de solution de bicarbonate de potassium et avec un peu d'eau; puis elle est séchée sur du sulfate de sodium et filtrée.

Le produit est soumis à la distillation dans le vide; on observe les fractions suivantes, sous 18 mm de mercure :

(1) CARRIÈRE, *Ann. Chim.*, 9^e série, 1922, 17, 41 et 42, 61 et 62.

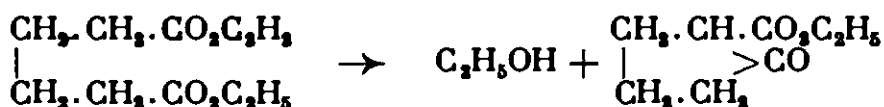
30°-50°; 115°-140°; 140°-170°;

cette dernière fraction colore en violet le chlorure ferrique. En rectifiant la fraction ayant distillé entre 140°-170° sous 18 mm de mercure, et en analysant la portion qui passe entre 150°-152°, on constate qu'elle présente bien la composition du *formyladipate d'éthyle* :

	Trouvé		Calculé pour formyladipate
	I	II	
C 0/0	57,8	57	57,4
H 0/0	7,8	8,1	7,8

La densité du formyladipate d'éthyle à 25° est 1,084 et son indice de réfraction 1,44966. La réfraction moléculaire déterminée expérimentalement est 57,1; la réfraction moléculaire calculée en attribuant au corps une fonction aldéhydrique est 56,7. La réfraction moléculaire calculée en lui attribuant une fonction énolique est 57,3. Les deux fonctions aldéhydrique et énolique sont en équilibre, comme elles le sont pour le formylsuccinate d'éthyle et le formyléthylsuccinate d'éthyle (2).

La transformation du succinate d'éthyle en formylsuccinate d'éthyle, suivant le procédé décrit, est pratiquement complète. Il n'y a que 24 0/0 de l'adipate d'éthyle qui se transforme en formyladipate d'éthyle. Sous l'influence de l'éthylate de sodium, il se forme surtout le dérivé sodé correspondant à la forme énolique de la cyclopentanone carboxylate d'éthyle :



*Sur les dérivés halogènes actifs
des méthyl-3-cyclopentaneméthylols;
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.*

Les méthyl-3-cyclopentaneméthylols actifs *cis* et *trans* avaient déjà obtenus par réduction des esters méthyliques des acides méthyl-3-cyclopentanecarboxyliques; l'ester A: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -44^{\circ}77$ conduisant à l'alcool A: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -39^{\circ}27$; l'ester B: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -6^{\circ}80$ à l'alcool B: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -3^{\circ}79$ (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *C. R.*, 1939, 208, 1500).

Nous avons repris la séparation de ces deux alcools isomères en utilisant la distillation fractionnée et en opérant sur 700 g d'un mélange: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -25^{\circ}0$. Celle-ci, réalisée avec une colonne à plateaux de 1 m. 50 est cependant très difficile, mais on parvient à recueillir après de nombreuses rectifications, les deux fractions suivantes assez proches des alcools déjà obtenus: A: $\text{Eb}_{700} = 172^{\circ}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -39^{\circ}03$; B: $\text{Eb}_{700} = 172^{\circ}5$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -4^{\circ}32$.

Soumis à l'action du pentachlorure ou du pentabromure de phosphore à -5° , chacun d'eux donne naissance aux dérivés halogénés actifs correspondants qui n'avaient jamais été signalés :

Méthyl-3-chlorométhylcyclopentanes :

	Eb. ₂₅	d ₂₅	n _D ²⁵	[α] ₁₇₀	[α] ₅₄₆	R.M. (théorie 37,19)
A	55°	0,965	1,4556	— 12°65	— 14°51	37,26
B	56°	0,964	1,4586	— 0°08	— 0°10	37,40

Méthyl-3-bromométhylcyclopentanes :

	Eb. ₂₅	d ₂₅	n _D ²⁵	[α] ₁₇₀	[α] ₅₄₆	R.M. (théorie 40,06)
A	75°	1,262	1,4822	— 24°18	— 27°38	39,84
B	77°	1,250	1,4798	— 5°72	— 6°49	40°21

Tous les composés A qui dérivent de l'acide méthyl-3-cyclopentanecarboxylique $[\alpha]_{546} = -47^{\circ}04$ sont donc beaucoup plus actifs que les isomères B qui proviennent de l'acide $[\alpha]_{546} = -15^{\circ}96$.

Nous n'avons pu déterminer la structure de ces composés par transformation en diméthyl-1.3-cyclopentanes, dont le *cis* est inactif, car le magnésium en milieu étheré anhydre conduit à des produits de duplication.

Sur quelques composés méthylcyclohexaniques stéréoisomères actifs;
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Cette étude a pour but de compléter un travail précédent concernant les isomères *cis* et *trans* d'acides, esters et alcools méthylcyclohexaniques actifs (M. MOUSSERON, *C. R.*, 1939, **208**, 1500).

I. — Les méthyl-3-cyclohexaneméthylols actifs, préparés par action du formol sur les méthyl-3-chlorocyclohexanes ont été séparés, mais avec difficulté, par cristallisation fractionnée des phtalates acides : $[\alpha]_{546} = -8^{\circ}10$ (isomère A); $[\alpha]_{546} = -6^{\circ}10$ (isomère B). Les constantes de saponification par la soude de ceux-ci en solution $n/200$ à 80° sont extrêmement voisines : $K = 0,0119$ et $K = 0,0117$ (voir VAVON, Conférence *Bull. Soc. Chim.*, 1931 (4), **49**, 937).

Il semble donc que l'encombrement stérique dû au radical méthyle n'intervient pas, la fonction alcool étant éloignée du cycle.

II. — L'action de l'hydroxylamine sur les méthyl-3-cyclohexaneméthylols A : $[\alpha]_{546} = -8^{\circ}97$ et B : $[\alpha]_{546} = +4^{\circ}16$ (M. MOUSSERON, R. GRANGER et G. JANSSENS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 1286) conduit aux oximes :

	Eb. ₁₆	d ₂₅	n _D ²⁵	[α] ₁₇₀	[α] ₅₄₆	[α] ₅₄₆ /[α] ₁₇₀
Isomère A	112°	0,938	1,4759	— 18°84	— 21°44	1,138
Isomère B	111°	0,936	1,4745	— 22°92	— 26°06	1,137

III. — Les méthyl-3-méthoaminocyclohexanes actifs résultent de l'hydrogénation par le sodium en milieu alcoolique de chacune de ces oximes :

	Eb ₇₆₀	d ₂₀	n _D ²⁵	[α] _D ²⁵	[α] ₅₄₆	[α] ₅₄₆ /[α] _D ²⁵
Isomère A	174°	0,862	1,4687	— 1°94	— 2°20	1,13
Isomère B	173°	0,803	1,4584	— 1°69	— 1°86	1,13

Ces bases ont une activité optique faible, rappelant celle des méthyl-3-cyclohexylamines (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, **7**, 59; M^{lle} CAUQUIL et R. CALAS, *Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, mai 1941).

IV. — Les méthyl-3-cyclohexaneéthylols actifs, obtenus par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du mélange des méthyl-3-chlorométhylcyclohexanes, selon la méthode de BODROUX ont été séparés par cristallisation fractionnée des semicarbazones dans l'alcool.

	Eb ₇₆₀	d ₂₀	n _D ²⁵	[α] _D ²⁵	Semicarbazone F.
I	186°	0,926	1,5049	— 5°80	131°
II	184°	0,923	1,5044	— 8°10	146°

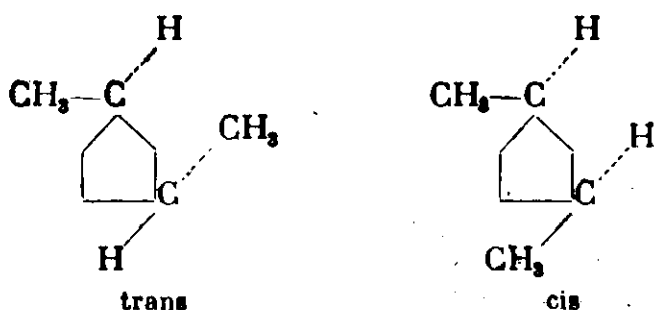
Sur le méthyl-3-méthènecyclopentane et les diméthyl-1.3-cyclopentanes actifs;

par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

I. — La déshydratation des méthyl-3-cyclopentaneméthylols par l'acide sulfurique à chaud donne 95 0/0 de carbure qui a été soumis à une rectification très poussée. On obtient ainsi 90 0/0 de méthyl-3-méthènecyclopentane : Eb₇₆₀ = 100-101°; d₂₅ = 0,794; n_D²⁵ = 1,4396; R. M. trouvée : 31,70 (calculée : 31,80); [α]₅₄₆ = + 54°72; [α]₅₇₉ = + 47°86; [α]₅₄₆/[α]₅₇₉ = 1,143. Cette activité optique diffère de celles des carbures signalés par ZELINSKY : [α]_D = + 57°76 (*Ber.*, 1901, **34**, 3950; 1902, **35**, 2492) et par SPERANSKY : [α]_D = — 48°4 (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, **33**, 626). Nous avons constaté qu'elle diminuait avec le temps ([α]₅₄₆ = + 44°51 après un mois de conservation) probablement par suite du déplacement de la double liaison.

Vers la fin de la distillation, on observe une diminution de l'activité optique : [α]₅₄₆ = + 20°00, indiquant la présence d'un carbure isomère qui peut être un diméthyl 1.3 ou 2.4 cyclopentène actif (ZELINSKY, *Journ. Soc. phys. chim., R.*, 1902, **34**, 108). Il ne peut s'agir d'un carbure cyclohexanique comme on l'a signalé dans la déshydratation par l'acide oxalique du cyclopentaneméthylol (ROSANOW, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1915, **47**, 607) puisque les méthyl-3 et méthyl-4 cyclohexènes ont un pouvoir rotatoire supérieur : [α]₅₄₆ = + 91°90 et [α]₅₄₆ = + 121°11 (M. GODCHOT, M. MOUSSERON et R. GRANGER, *C. R.*, 1934, **198**, 480).

II. — L'hydrogénation au platine de ce carbure conduit aux deux diméthyl-1.3-cyclopentanes qui ont été séparés par distillation, le composé *trans* étant actif tandis que le *cis* présente un plan de symétrie :



Leurs constantes sont les suivantes :

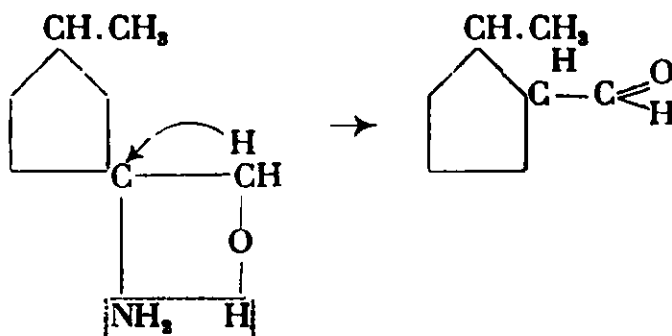
	Eb_{760}	d_{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_{546}$	$[\alpha]_{578}$
cis	95°	0,759	1,4180	0	0
trans	98°	0,770	1,4204	-1°20	-1,06

Le mélange de ces carbures avait été obtenu par Zelinsky : $[\alpha]_D = +1°78$ (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1902, 34, 245) par réduction du diméthyliodocyclopentane.

III. — L'action de l'acide hypochloreux sur le méthyl-3-méthénecyclopentane fournit une chlorhydrine : $Eb_{18} = 87°$; $d_{25} = 1,075$ devenant fortement colorée en bleu aussitôt après la distillation.

En solution étherée, elle réagit sur la potasse et donne le méthyl-3-époxy-méthénecyclopentane actif : $Eb_{760} = 136°$; $d_{25} = 0,915$; $n_D^{25} = 1,4379$; R. M. trouvée : 32,10 (calculée : 32.81); $[\alpha]_{546} = +15°25$ $[\alpha]_{578} = +13°40$; $[\alpha]_{546}, [\alpha]_{578} = 1,138$.

Maintenu à sa température d'ébullition, comme le méthyl-3-époxy-méthénecyclohexane (M. MOUSSERON, R. GRANGER et G. JANSSENS, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1939, 6, 1286), il s'isomérise en aldéhydes; la cristallisation fractionnée des semicarbazones montre également ici que le mélange renferme presque exclusivement l'un des méthyl-3-cyclopentaneméthylals (semicarbazone F. 131-132°).



Le même résultat est obtenu par chauffage de l'oxyde à 120° pendant 3 heures en présence d'eau; il ne se forme pas de méthyl-3-méthylol-1-cyclopentanol.

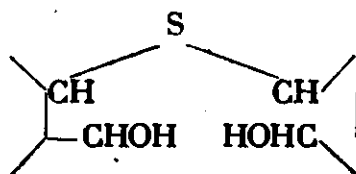
IV. — L'ouverture du pont oxydique par l'ammoniac à 120° pendant 3 heures donne un aminoalcool actif $Eb_{18} = 112°$; $[\alpha]_{546} = -8°20$; $[\alpha]_{578} = -7°46$ ($c = 7$ 0/0; eau) fournissant un complexe cuivrique.

Ce composé paraît être le méthyl-3-éthylol-1-amino-1-cyclo-

pentane puisque la désamination nitreuse provoque la formation de méthyl-3-cyclopentaneméthylal (semicarbazone F. 131-132°); tandis que l'aminométhocyclohexanol conduit à la cycloheptanone (Tiffeneau, Weill et Mlle Tchoudar, *C. R.*, 1937, 205, 55).

Sur l'obtention de quelques thiodicyclanois;
par MM. MOUSSERON, BOLL et MARSZAK.

Les auteurs ont étudié l'action du sulfure de sodium en milieu alcoolique sur divers chlore-2-cyclanols; après chauffage durant quelques heures vers 50° et extraction à l'éther, on isole les thiodicyclanols correspondants avec un bon rendement, possédant la structure :



Il est également possible d'obtenir des composés semblables par traitement des époxycyclanes par le sulfure de sodium neutre ou acide, cette réaction pouvant s'effectuer même à 20° après contact suffisant. L'ouverture du pont époxydique est donc plus facilement réalisable qu'avec l'eau ou l'ammoniaque. Avec l'époxycyclohexane, il a pu être isolé deux dérivés *trans-trans*, du thiodicyclohexanol 2, 2' correspondant aux composés azotés, les *bis* (hydroxy-1-cyclohexyl-2) amines obtenues par Brunei (*Bull.* 1903, 29, 887) et étudiées par Godechot, Mousseron et Granger (*C. R. Soc. Savantes*, Montpellier, 1936, 1265).

La cristallisation fractionnée dans un mélange de benzène-éther de pétrole permet la séparation de deux isomères : F = 89-90° et F = 71-72°, le premier moins soluble et cristallisant en très fines aiguilles.

Par action du sulfure de sodium sur le chloro-2-cyclohexanol *cis* obtenu suivant Bartlett (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 224) un des isomères *cis cis* : F = 103°-104° a été séparé.

Les déterminations analytiques (dosage du soufre selon la technique de Carius, cryoscopie dans le camphre), prouvent que l'on possède les produits attendus.

Divers composés ont été préparés :

	Eb.	F
Thiodicyclopentanol 2,2'	205°	48°
Thiodicyclohexanol 2,2'	215°	71°-89°-103°
Thiodicycloheptanol 2,2'	230°	88°
Thio-2-dihydrindanol 3,3'		135°
Thio-2-ditétranol 3,3'		151°

Sur quelques réactions d'oxydo-réductions dans la série cyclanique;
par MM. MOUSSERON, MARSZAK et BOLLE.

Les oxydo-réductions d'après Verley (*Bull.* 1925, 37, 537, 871) et Meerwein (*Ann.* 1925, 444, 221) jouent un rôle de plus en plus

important en chimie organique. Il s'agit d'un échange des fonctions entre un aldéhyde ou cétone et un alcool, ayant lieu en présence de divers catalyseurs et en particulier d'alcoolate d'aluminium.

C'est ainsi que la cyclohexanone donne avec un bon rendement le cyclohexanol et que les méthylcyclohexanones fournissent les méthylcyclohexanols (LUND, *Ber.*, 1937, **70**, 1520).

L'étude des cyclohexanones substituées a été envisagée afin de rechercher si la réduction conduit aux dérivés *cis* ou *trans*; seule la cryptone a été examinée et fournit un mélange de *cis* et *trans* cryptols (GILLESPIE et coll. *J. Chem. Soc.*, London, 1935, 1531).

Des essais de réduction ont été réalisés sur la méthyl-3-cyclohexanone active afin de suivre plus facilement la marche du fractionnement du méthyl-3-cyclohexanol; la réaction a lieu par chauffage de la cétone avec l'isopropylate d'aluminium dans l'alcool isopropylique tout en distillant l'acétone formée; le rendement est presque quantitatif et après fractionnement très soigné contrôlé par les variations de pouvoir rotatoire, on isole 30 0/0 de dérivé *cis* à côté de son stéréo-isomère *trans*.

	Eb _m	[α] _D ²⁰
<i>Cis</i>	70°	— 7,29
<i>Trans</i>	75°	— 4,06

Ces constantes sont voisines de celles signalées par Godechot et M^{lle} Cauquil (*C. R.*, 1934, **198**, 663).

Nous avons également examiné la transformation de la fonction cétonique des cyclohexanones halogénées en fonction alcoolique sans arracher l'halogène.

La réduction de la chloro-2-cyclohexanone en chloro-alcool a été envisagée en opérant comme précédemment, et il a été possible d'isoler avec un excellent rendement, contrôlé par dosage de l'acétone formée par oximation, le chloro-2-cyclohexanol : Eb₁₈ = 87°, n_D^{16} = 1,4830, d_{18} = 1,144; après traitement par la potasse en milieu étheré selon Bartlett (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 224) il a été possible de retrouver à côté de l'isomère *trans* une faible quantité de chloro-2-cyclohexanol *cis*.

Le méthyl-4-chloro-1-cyclohexanol-2 : Eb₁₈ = 100°, n_D^{16} = 1,4850 d_{18} = 1,108 a été obtenu à partir de la méthyl-4-chloro-1-cyclohexanone 2.

La bromo-2-cyclohexanone paraît se comporter d'une façon identique. Des essais sont en cours afin de rechercher les conditions optima d'obtention des dérivés *cis*.

Processus de neutralisation d'acides ou bases organiques solides par l'ammoniac ou le gaz chlorhydrique;

Les résultats expérimentaux obtenus par M. Gabriel VALENSI et M^{me} Dora MARKOWSKA. (*C. R.* 208, 1939, 648; *Bull. Soc. chim.* (5), **6**, 1939, 1522) (*C. R.* 208, 1939, 1727; 209, 1939, 879; 210, 1940, 291) peuvent s'exprimer par la formule :

$$K = \alpha (T - T_0)^2 + h (T - T_0)^2 e^{-\frac{W}{RT}}$$

valable sous la pression atmosphérique et entre 0 et 50° C, pour la neutralisation d'aiguilles ou de poudres (K = constante de vitesse = $\frac{F(m) d_0^2}{t}$ où m est la fraction transformée, d_0 le diamètre initial le plus probable des aiguilles ou des grains, t le temps; T = température absolue; h et α deux constantes; T_0 = température absolue à laquelle la vitesse de réaction est censée négligeable; W = énergie d'activation; R = constante universelle des gaz).

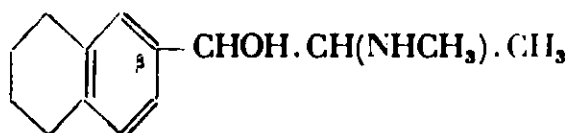
Cette formule s'interprète en admettant que le mécanisme efficace est la superposition de deux processus; un écoulement visqueux dans les craquelures du sel et une diffusion latérale des molécules adsorbées le long des parois de ces mêmes craquelures. On néglige les variations, en fonction de la température, du débit visqueux d'un même canal, mais on admet que le nombre de canaux (proportionnel au nombre de cristaux) par unité de section décroît quand la température s'élève. Une évaluation *a priori*, basée sur la loi de Poiseuille, donne des valeurs du même ordre que les résultats expérimentaux. Les paramètres ont les valeurs numériques suivantes :

Système	Forme	Unité exprimant K	α	h	W/R	T_0
Acide benzoïque + NH_3	Aiguilles	Micron carré/minute	0	$1,94 \cdot 10^6$	6600	333
<i>Id.</i>	Poudre	<i>id.</i>	0	$2,23 \cdot 10^6$	6600	333
Acide cinnamique + NH_3	<i>id.</i>	<i>id.</i>	0,003	$9,27 \cdot 10^4$	4580	338
2-naphtylamine + HCl	<i>id.</i>	Micron carré/heure	0,0577	$2,57 \cdot 10^{11}$	22760	325
Métanitraniline + HCl	<i>id.</i>	<i>id.</i>	0,00193	$1,42 \cdot 10^{10}$	22150	389

Un homologue de l'éphédrine dans la série du tétrahydronaphtalène;
par M. Raymond CALAS.

L'auteur s'est proposé de préparer divers homologues de l'éphédrine ou 1-phényl-2-méthylamino-propanol-1 en substituant au noyau benzénique divers noyaux comme ceux du tétrahydronaphtalène, du naphtalène, du phénantrène, etc.

Le 1- β -tétrahydronaphtyl-2-méthylaminopropanol-1 a pu être



obtenu en suivant dans ses grandes lignes la méthode indiquée par Eberhard (*Arch. pharm.*, 1920, **258**, 114) et précisée par Fourneau (*Bull. Soc. chim.*, 1924, **35**, 614) pour la synthèse de l'Ephédrine.

L'action du chlorure de propionyle sur le tétrahydronaphtalène

en présence de chlorure d'aluminium (BARBOT, *Bull. Soc. chim.*, 1930, **47**, 1319) conduit à l'éthyl- β -tétrahydronaphtylcétone qui donne par bromuration à la température ordinaire le 1- β -tétrahydronaphtoyl-1-bromoéthane. Ce composé ne cristallise pas; il réagit sur la méthylamine en solution benzénique avec formation de 1- β -tétrahydronaphtoyl-1-méthylamino-éthane (E_b : 162, D_4^{19} : 1,0625, n_D^{19} : 1,55975, R. M. trouvée: 66,01, calculée 64,66; chlorhydrate F : 214).

Par hydrogénation de cette cétone en présence de platine catalytique, en milieu alcoolique, on obtient un mélange de produits huileux et solides dont on sépare un corps, F : 112 après cristallisation dans l'éther et l'éther de pétrole, chlorhydrate F : 193, qui est le 1-tétrahydronaphtyl-2-méthylaminopropanol-1, homologue de l'éphédrine ou de son isomère de position la pseudoéphédrine; ce dernier point n'a pu être élucidé faute de quantité suffisante de matières premières.

Une étude physiologique est en cours.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 25. — Spectres d'absorption infrarouges de dichloracétates et de trichloracétates métalliques ; par MM. CL. DUVAL et J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ.

(29.7.41.)

Les spectres d'absorption infrarouges de di- et de trichloracétates métalliques, étudiés à l'état de poudre, permettent d'identifier les vibrations de la molécule, attribuables, soit au groupement carboxyle, soit aux groupements CCl_2 ou CHCl_2 , soit à l'ensemble de ces deux groupements. En outre, il résulte de cette étude que, comme pour les autres sels métalliques :

1° Dans le groupement COO , les deux atomes d'oxygène sont liés au carbone par des valences équivalentes. On doit donc écrire, par exemple, la formule du trichloracétate d'un métal

monovalent M : $\left[\text{CCl}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \right] \text{M}$;

2° Du point de vue spectral, le groupement carboxyle se présente comme très analogue au groupement nitro.

Les déterminations sur les dichloracétates et les trichloracétates métalliques se rattachent à un ensemble beaucoup plus important, qui comprend plus de 150 sels métalliques de mono ou de diacides (cycliques ou acycliques) et qui fait l'objet d'autres publications (I). Nous avons aussi examiné, dans l'infrarouge, de nombreux sels d'acides à fonctions multiples (acides alcools, diacides alcools, diacides éthyléniques, etc...), qui seront réunis ultérieurement. Mais les di- et les trichloracétates, qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été étudiés dans l'infrarouge, nous semblent former un ensemble à part pour étudier :

1° Les vibrations propres du groupement carboxyle ;

2° L'influence, sur le spectre, des groupements CCl_2 et CHCl_2 .

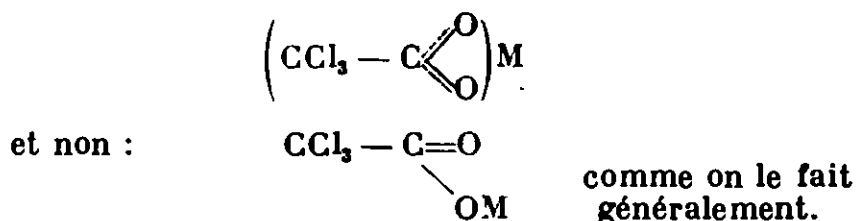
Matières premières.

Nous avons préparé à l'état de pureté les trichloracétates de lithium, de sodium, de magnésium, de calcium, de nickel, de zinc, de baryum et les dichloracétates de magnésium, potassium et baryum, en saturant les deux acides tri et bichloracétique par les carbonates métalliques correspondants. Notre étude aurait pu être plus vaste, mais les autres sels que nous avons tenté de préparer cristallisent mal, donnent des gommes pour lesquelles notre technique s'adapte mal, et les spectres seraient difficilement interprétables.

Technique et résultats.

L'examen de ces substances a été fait sous forme de poudres, au moyen de deux spectromètres enregistreurs, entre les fréquences de 600 et 1600 cm^{-1} environ. Pour tout ce qui concerne la technique, on se reportera aux publications antérieures de l'un de nous (2), et, pour la justification de nos conclusions concernant le groupement carboxyle, aux exposés d'ensemble que nous avons déjà signalés.

1° *Vibrations du groupement carboxyle.* — Nos autres études nous conduisent à considérer le groupement triatomique carboxyle comme angulaire, avec des liaisons équivalentes entre l'atome de carbone et chacun des atomes d'oxygène qui lui sont attachés. Nous indiquons, en particulier, dans nos autres articles, que, dans aucun cas, on ne trouve, avec les sels métalliques, la forte bande d'absorption vers 1720 cm^{-1} , caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Lorsqu'on fait le calcul des forces, qui relient l'atome de carbone à chacun des atomes d'oxygène, on obtient des nombres compris entre ceux d'une liaison simple et ceux d'une liaison double. Comme les spectres des dichloracétates et des trichloracétates présentent les mêmes bandes caractéristiques du groupement carboxyle que les autres sels métalliques, nous leur appliquerons les conclusions précédentes. Ainsi, pour un métal monovalent M, il convient d'écrire la formule d'un trichloracétate :



Nous avons trouvé, par ailleurs, que les trois vibrations propres du groupement carboxyle angulaire COO , représentées dans la fig. 1 possédaient sensiblement les fréquences suivantes : ω_1 et ω_2 ,

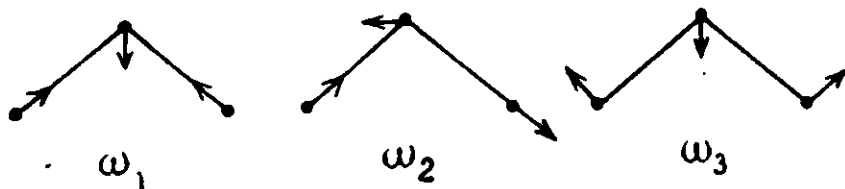


Fig. 1.

vibrations symétrique et antisymétrique de valence se trouvent entre 1200 et 1600 cm^{-1} et ω_3 , vibration de déformation, entre 800 et 900 cm^{-1} . Dans les spectres des di- et trichloracétates, il existe bien, en effet, des maxima très bien marqués, qui s'accordent parfaitement avec ces conclusions. Il faut simplement remarquer que la présence de deux ou de trois atomes de chlore augmente sensiblement la fréquence de la vibration ω_2 . Celle-ci se place,

avec les formiates, acétates... oxalates, malonates...; généralement entre 1450 et 1600 cm^{-1} , tandis que nous trouvons ici souvent des nombres supérieurs à 1600 cm^{-1} .

Il est ainsi assez remarquable de constater que les vibrations du carboxyle sont peu influencées par le reste de la molécule. Elles ne sont pas rigoureusement fixes, en passant des sels d'un acide à ceux d'un autre acide, mais elles évoluent dans des limites relativement étroites. *Il n'y a, dans ce cas des di- ou des trichloracétates aucune analogie, entre 1100 et 1650 cm^{-1} , avec les spectres des acides correspondants*; ce qui confirme les résultats trouvés à propos des nombreux sels des acides cycliques ou acycliques (1).

Gupta (3) a obtenu le spectre Raman du trichloracétate de sodium en solution aqueuse, et il donne aussi la dépolarisation de quelques raies. Les vibrations ω_1 et ω_2 apparaissent respectivement polarisée et dépolarisée, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. Comme l'a fait remarquer Gupta, il n'est pas possible de confondre la vibration ω_2 avec celle qui donne naissance, dans le spectre Raman des acides, à une raie également située vers 1650 cm^{-1} , car celle-ci est, au contraire, fortement polarisée. Une petite difficulté se présente à propos de la raie 839 cm^{-1} , qui s'identifie avec ω_3 , et qui devrait être polarisée. Or Gupta indique un facteur de dépolarisation supérieur à 0,7, et il conclut à l'existence d'une raie dépolarisée. Nous pensons qu'il peut s'agir d'une raie assez forte, moyennement polarisée (0,30 à 0,40 environ, comme il serait normal pour une raie de ce genre), superposée à une raie plus faible dépolarisée, comme dans le cas de la chloropicrine (4) dont les spectres infrarouge et Raman, donnés par D. Massignon, présentent des analogies frappantes avec ceux des trichloracétates (voir plus loin).

Les spectres des trichloracétates métalliques sont très importants pour répondre à l'objection que, dans le cas des formiates, acétates...oxalates, malonates...métalliques, les vibrations symétrique et antisymétrique du groupement COO (ω_1 et ω_2) tombent dans une région où se placent les vibrations de déformation, bien connues, des groupements CH_2 ou CH_3 , et que, par suite, l'attribution de ces maxima au groupement carboxyle pourrait être prématurée. Comme les deux bandes subsistent avec leur aspect caractéristique, également dans le cas des trichloracétates métalliques, c'est-à-dire avec des substances, qui ne contiennent pas d'atome d'hydrogène dans leur molécule, il en résulte que notre attribution de ces fréquences est la seule possible.

2° *Vibrations des groupements CCl_2 et CHCl_2 .* — Comme nous l'avons fait précédemment pour le groupement carboxyle, nous étudierons à part les vibrations des radicaux CCl_2 et CHCl_2 . Leurs fréquences dépendent naturellement du reste de la molécule — et sont d'ailleurs beaucoup plus influencées que celle du groupement carboxyle — mais leurs modes de vibration conservent une individualité remarquable. Nous aurons ensuite à faire la synthèse de la molécule, c'est-à-dire à étudier simultanément les vibrations de groupe de CCl_2 ou de CHCl_2 et du carboxyle.

Indiquons d'abord le dénombrement des vibrations des di-

ou trichloracétates métalliques. Comme il y a 7 particules vibrantes, on prévoit 15 vibrations fondamentales. Celles-ci sont distinctes, puisqu'il n'existe pas d'axe de symétrie d'ordre supérieur à 2, et elles doivent apparaître simultanément dans l'absorption et dans la diffusion. Ces 15 vibrations se décomposent comme il suit :

Vibrations de COO	3
Vibrations de CCl_3 ou de CHCl_3	6
Vibrations de groupe	6

CAS DES TRICHLORACÉTATES. — Il faut remarquer, dans le cas de CCl_3 , que si le reste de la molécule admet aussi un axe ternaire, nous pouvons trouver, pour des composés de formule générale : $\text{CCl}_3\text{-X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{Br}$) non pas 6, mais quatre vibrations distinctes ($\delta_{12}, \delta_3, \nu_1, \nu_{23}$, fig. 2). Nous rappellerons aussi que CCl_3Cl , soit CCl_4 , ne possède, en tout, que quatre vibrations distinctes (une simple ν_1 une double dégénérée δ_{12} , et deux triples dégénérées ν_{234} et δ_{345}). Ces décompositions des vibrations peuvent se suivre au moyen des traits de la fig. 3 qui rejoignent les bandes provenant d'un même mode de vibration.

Pour identifier les fréquences observées avec des modes de vibration déterminés, nous partirons du chloroforme, dont le spectre est bien connu et dont l'analyse a été donnée récemment par l'un de nous (5). Le choix d'un substituant léger, tel que l'hydrogène, présente l'avantage de bien séparer les vibrations de CCl_3 de celles du substituant. Les modes de vibration de $\text{CCl}_3\text{-X}$

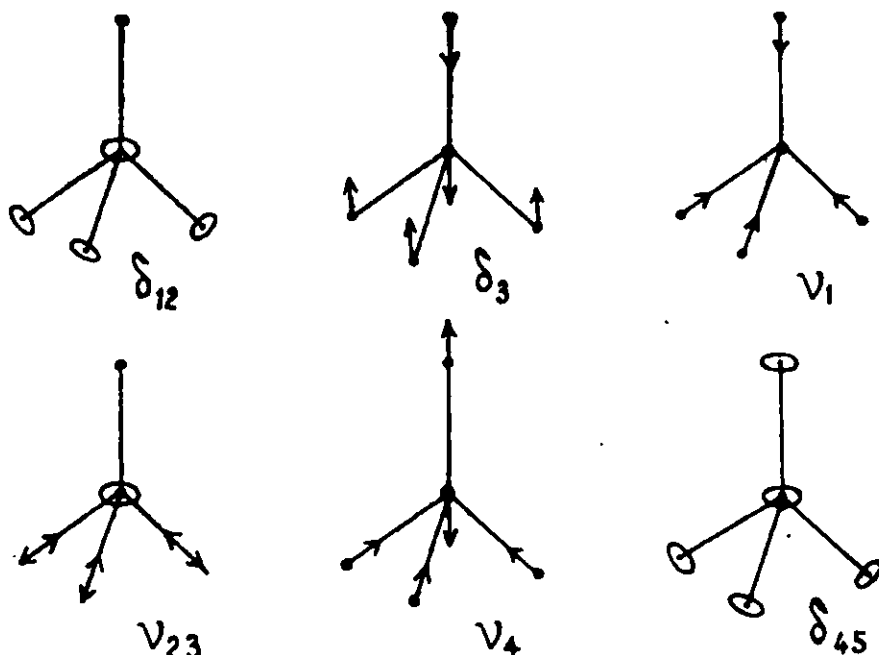


Fig. 2.

sont représentés dans la fig. 2, dans le cas où il existe un axe ternaire (dans ce cas, δ_{12} , et ν_{23} sont doubles dégénérées).

CHCl ₃	{	Ra	261 D	366 P	667 P	761 D	1216 D	3018 P	cm ⁻¹ (6)
		IR	266	364	664	756	1205	3011	

(7, 8, 9, 10)

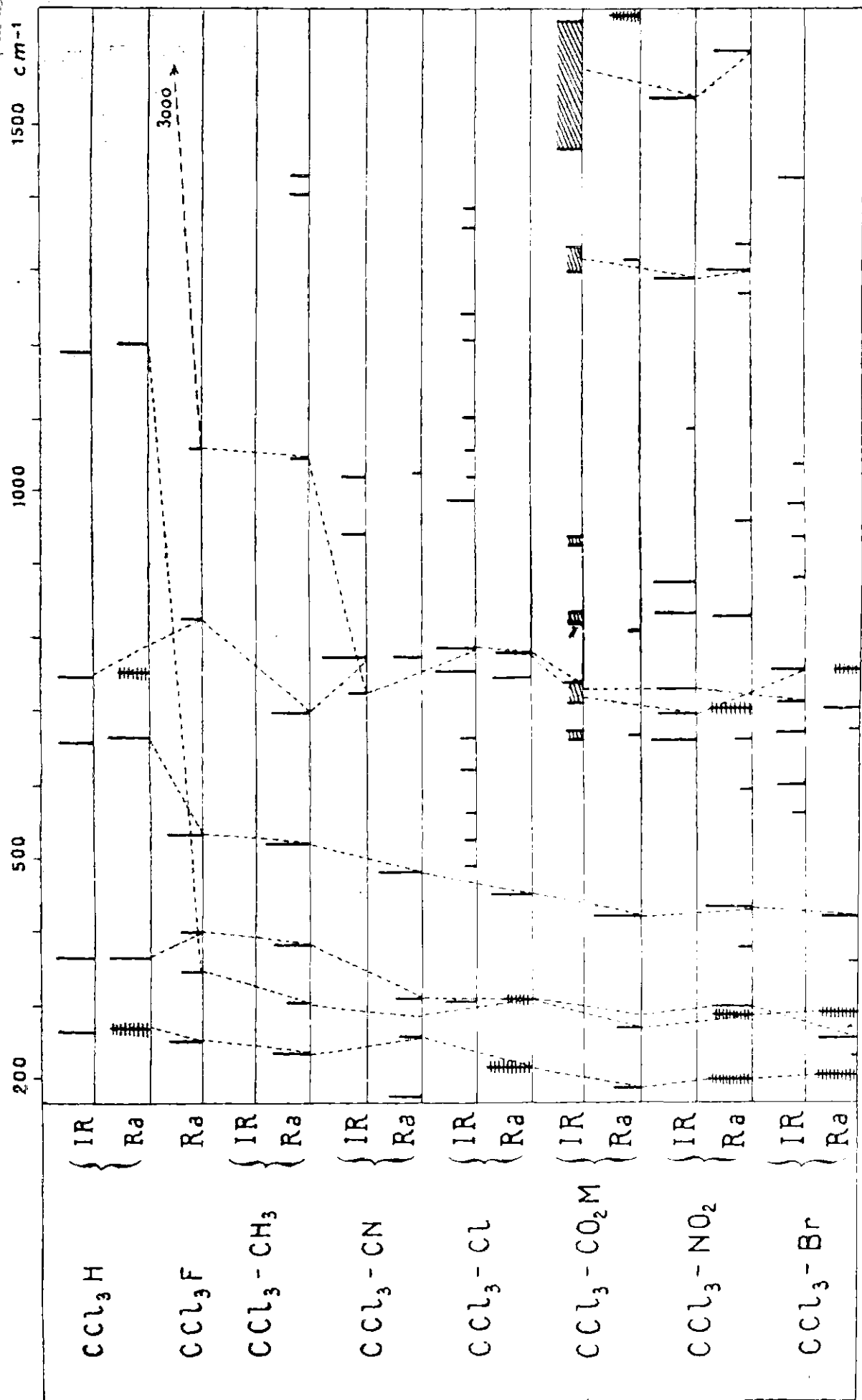


Fig. 3. — (La raie Raman à 791 cm^{-1} du tétrachlorure de carbone, indiquée comme polarisée sur la figure est dépolarisée)

Donc, en première approximation, les vibrations de CCl_3 sont représentées par δ_{12} , δ_3 , ν_1 , ν_{23} . Quand on passe à CCl_3F , CCl_3CH_3 , etc... on peut suivre facilement les variations des modes de vibration précédents.

		δ_{12}	δ_3 et δ_{45}		ν_1	ν_{23} et ν_4			
CCl_3F	Ra	243,7	349,5	397,5	535,3	833,2	1067,2	cm^{-1}	(11)
CCl_3CH_3	Ra	239	308	342	521	707	1068		(12)
CCl_3CN	IR	—	—	—	—	790	742		(14)
	Ra	265	?	316	485	792	—		(13)
CCl_4	IR	inac.	300	—	inac.	797	—		(10,15)
	Ra	217 D	313 D	—	459 P	791 D	—		(6)
Trichlor- acétates	IR	—	—	—	—	729	à 759		
	Ra	179	280	—	434 P	—	—		(3)
CCl_3NO_2	IR	—	—	—	—	709	734		(4)
	Ra	201 D	290 D	301 P	440 P	712 D	741 P		(4)
CCl_3Br	IR	—	—	—	—	717	764		(16)
	Ra	195 D	289 D	247 P	425 P	710 P	765 D		(16)

Pour éviter les répétitions, nous avons inclus dans ce tableau des modes de vibration, tels que δ_{45} et ν_4 , qui représentent en réalité des vibrations de groupe, dont il sera question plus loin. On voit que l'identification des vibrations se fait, dans tous les cas, par continuité. D'ailleurs, ce tableau appelle quelques remarques.

δ_{12} . — Il est possible que la fréquence 265 de $\text{CCl}_3\text{-CN}$ soit à mettre dans la colonne de δ_3 et δ_{45} , et qu'il faille la remplacer par 163. Pour les trichloracétates, comme pour la chloropicrine, il semble qu'on ait seulement une raie Raman, au lieu de deux prévues. Le fait que les deux composantes apparaissent ainsi confondues indique qu'il existe presque un axe ternaire (voir ci-dessous pour ν_{23}), ou bien que l'une des raies est beaucoup plus faible que l'autre.

δ_3 . — La distinction entre δ_3 et δ_{45} ne peut se faire, d'une manière certaine, que si l'on connaît la dépolarisation des raies Raman, δ_3 devant être polarisée et δ_{45} dépolarisée. A défaut de ce criterium, on peut, en attendant, attribuer la raie Raman, la plus intense à δ_3 , les vibrations symétriques donnant généralement des raies Raman plus fortes que les vibrations antisymétriques ou dégénérées. Pour les trichloracétates, on observe une raie dans cette région, qui probablement représente la superposition de deux fréquences non séparées (voir chloropicrine où l'on observe deux raies, l'une polarisée et l'autre dépolarisée).

ν_1 . — Cette vibration reste simple dans tous les cas, et suit une marche régulière, en décroissant en fréquence, à mesure que le poids du substituant augmente.

ν_{23} . — Comme plus haut, pour δ_3 et δ_{45} , sa distinction de ν_4 demande la connaissance de la dépolarisation des raies Raman, ν_{23} devant donner lieu à une raie dépolarisée, et ν_4 à une raie polarisée. On peut parfois se tirer d'affaire en attribuant à ν_{23} la bande infrarouge la plus forte (cas de CCl_3CN). Pour la

chloropicrine, il existe deux vibrations distinctes dans cette région (donnant l'une une raie Raman polarisée, et l'autre une raie dépolarisée). Dans tous les cas, le fait que les composantes de ν_{22} apparaissent confondues, est à rechercher dans les mêmes causes que précédemment pour δ_{12} : la masse du substituant X est du même ordre que celle des trois Cl, de sorte que les dégénérescences sont très difficiles à lever expérimentalement parlant.

CAS DES DICHLORACÉTATES. — Pour reprendre une méthode analogue, nous partirons du spectre de CH_2Cl_2 , qui a fait l'objet d'une étude de l'un de nous (5). Nous considérerons ce composé comme représentant les vibrations de $\text{CCl}_2\text{H-H}$, ce qui nous permet de mettre en évidence les vibrations du groupement CHCl_2 , qui nous intéressent. Il y a neuf modes distincts pour le chlorure de méthylène et 6 pour CCl_2H (fig. 2).

	δ_1	ν_1	ν_2	?	?	δ_4 (?)	δ_5	ν_4	ν_5
CCl_2H_2 IR	275	700	737	892		1246	1428	2985	3049
								(7, 10, 17, 18)	
Ra	263 P	700 P	738 D	899	1054 ou 1153	?	1417	2985 P	3049 D
								(19, 20, 21)	

Comme il a été indiqué dans le travail précédent (5), quelque incertitude subsiste à propos de l'attribution des trois modes de vibration δ_2 , δ_3 , δ_4 . Il ne nous semble pas douteux que 892 (899) et 1246 cm^{-1} représentent des fréquences fondamentales de vibration, mais, jusqu'à présent, il ne semble pas qu'on ait pu opter, en toute certitude, entre 1054 et 1153 pour la dernière fréquence fondamentale (quoique d'après la comparaison avec d'autres composés de la forme CH_2X_2 , la dernière alternative ait été retenue de préférence par l'un de nous). La raison de ces difficultés d'attribution provient de ce que ces fréquences correspondent à des raies Raman très faibles, dont on n'a pas pu déterminer avec certitude la dépolarisation, et de ce qu'elles ne sont pas actives d'une façon marquée à la fois dans l'absorption et dans la diffusion.

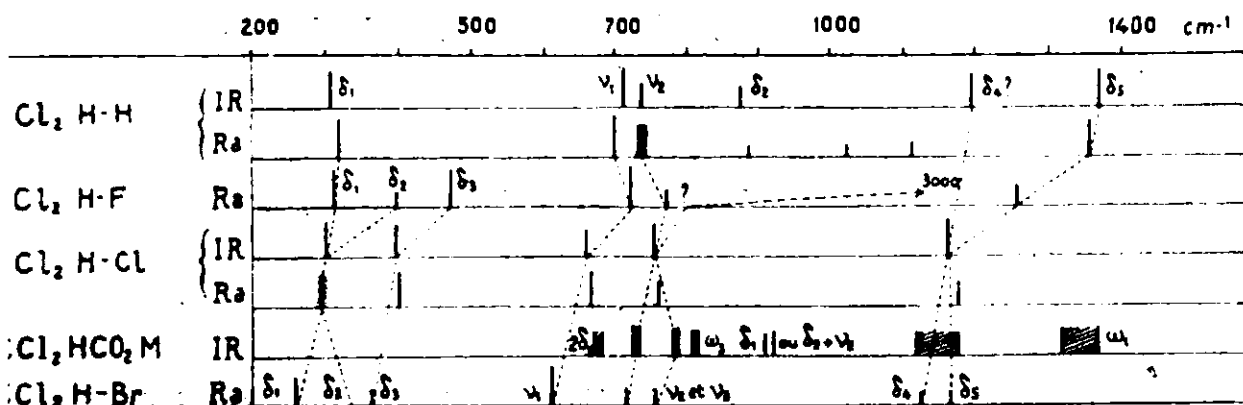


Fig. 4.

Quand on remplace H par F, Cl, COO ou Br, les fréquences de δ_2 , δ_3 , ν_5 diminuent beaucoup. Nous reviendrons d'ailleurs sur la

question à propos des fréquences de groupe. Nous ne nous occuperons pas de ν_4 qui est toujours situé dans la région de 3000cm^{-1} .

		δ_1 et δ_2	δ_3	ν_1	ν_2 et ν_3	δ_4 et δ_5	
$\text{CCl}_3\text{H-F}$	Ra	274 366	454	723	786 ?	? 1317	(22)
$\text{CCl}_3\text{H-Cl}$	{ IR Ra	266 261 D	364 366 P	664 667 P	756 761 P	1205 1216	(7, 10, 17, 18) (6)
$\text{CCl}_3\text{H-COO}$	IR	— —	—	717-729	781-791	1151-1210	
$\text{CCl}_3\text{H-Br}$	Ra	218 ?	329	600	760 ?	1166 1204	(23)

Comme précédemment, le passage par $\text{X} = \text{Cl}$ augmente la symétrie de la molécule et fait apparaître un axe ternaire, de sorte que seulement 6 vibrations restent distinctes. Par suite de cette comparaison, on peut prévoir pour les dichloracétates (en l'absence de mesures): deux vibrations simples entre 220 et 300 cm^{-1} (δ_1 et δ_2), une vibration simple δ_3 entre 330 et 360 cm^{-1} et une vibration simple ν_1 entre 600 et 660 cm^{-1} .

3° *Vibrations de groupe.* — Alors que nous avons pu suivre jusqu'ici, approximativement les vibrations des groupes COO et CCl_3 (ou CCl_3H) comme s'ils étaient effectivement séparés, il s'agit maintenant, comme nous l'avons dit plus haut, de vibrations d'ensemble de la molécule, c'est-à-dire de vibrations des deux groupements l'un par rapport à l'autre. Le problème est évidemment beaucoup plus délicat, car nous ne possédons plus la possibilité de recourir à des termes de comparaison. Néanmoins, nous avons vu déjà que certaines vibrations de groupe s'introduisent, on peut dire, automatiquement, quand on étudiait celles de CCl_3 , ou de CCl_3H par exemple. Les fréquences de ces vibrations sont assez basses généralement, et, dans tous les cas, inférieures à 700 cm^{-1} .

Nous avons représenté, dans la fig. 5, les 6 modes de vibration

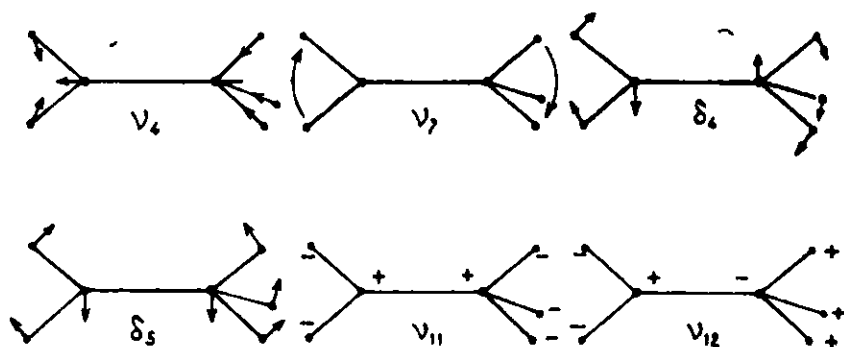


Fig. 5.

de groupe que l'on peut prévoir. Il faut naturellement considérer ces dessins comme schématiques. Alors qu'il était déjà difficile, dans le cas des groupements séparés, d'aboutir à une représentation relativement correcte, il ne faudrait pas prendre ces figurations comme l'expression exacte de la réalité. [Sauf pour δ_4 et δ_5 qui

correspondent à ν_{10} et ν_{11} respectivement, nous avons conservé les mêmes notations que dans notre précédent travail (1)].

Parmi ces vibrations, ν_4 dans le cas des dichloracétates et des trichloracétates a une signification immédiate et se place entre 700 et 800 cm^{-1} dans tous les cas. Il s'agit, en somme, au moins schématiquement, d'une vibration des deux groupements COO et CCl_2 ou CHCl_2 , l'un par rapport à l'autre, chacun étant considéré comme sensiblement rigide. En appliquant la formule bien connue qui relie la force f de rappel (en dynes/cm) à la fréquence ω (en cm^{-1}) de la vibration ν_4

$$f = C\mu\omega^2.$$

$$\mu, \text{ masse réduite, ici : } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{44} + \frac{1}{118.5}, C = 5,863.10^{-2}$$

On trouve ainsi la force de rappel: $f = 9,5.10^5$ dynes/cm, environ, qui apparaît de l'ordre de grandeur que l'on pouvait attendre, avec des approximations aussi grossières.

La vibration ν_7 représente la torsion des deux groupements l'un par rapport à l'autre autour de la ligne C-C. Si les deux groupements étaient identiques, elle serait inactive dans l'absorption et dans la diffusion, mais, dans notre cas, il n'y a pas à s'étonner de ne pas le trouver dans les spectres, car elle doit rester faiblement active.

De leur côté, δ_4 et δ_5 correspondent très schématiquement à des rotations symétrique et antisymétrique des deux groupements COO et CCl_2 ou CHCl_2 , l'un par rapport à l'autre. Nous avons déjà vu, à propos des dérivés de la forme $\text{CCl}_3\text{-X}$, que, lorsque ces modes de vibration se confondent en un seul par dégénérescence (due à la présence d'un axe ternaire), sauf pour le chloroforme, les vibrations correspondantes se placent entre 250 et 400 cm^{-1} environ. L'une des vibrations δ_4 est, en effet, pour les trichloracétates, à chercher dans la même région, alors que l'autre δ_5 s'identifie vraisemblablement avec la forte bande de 680 cm^{-1} . Ces attributions sont conformes à celles qui semblent aussi vraisemblables pour la chloropicrine; mais, là, la mesure de la dépolarisation des raies Raman permet de préciser les résultats.

Les vibrations de groupe, dans le cas des dichloracétates, sont ν_4 dans la région de 3000 cm^{-1} (vibrations CH) et δ_{45} qui représente alors deux vibrations de déformation δ (CH) X. (X = halogène). Les fréquences correspondantes se placent entre 1150 et 1300 cm^{-1} (tableau fig. 4). Quand il s'agit d'un substituant tel que H, Cl, Br, au lieu de COO, les 2 fréquences δ_{45} sont également assez voisines (voir fig. 2 mode de représentation). Dans le cas du chloroforme, il n'existe plus qu'une seule fréquence double dégénérée parce qu'il existe, alors un axe ternaire.

Les vibrations gauches, ν_{11} et ν_{12} , dans le cas des dichloracétates, ou dans celui des trichloracétates, doivent être assez basses et ne peuvent pas s'identifier avec sûreté jusqu'à présent.

REMARQUES. — I. Quel que soit le spectre considéré, l'influence du métal reste faible, comme, d'ailleurs dans le cas de tous les autres sels métalliques que nous avons étudiés récemment. Cette circonstance est heureuse, puisqu'elle permet la mise en évidence des vibrations du reste de la molécule.

II. Conformément à nos autres études, le spectre des sels métalliques s'apparente étroitement à celui des nitro-dérivés (ici la chloropicrine, dont le spectre a été analysé par d'autres auteurs (4, 24). Tout se passe donc, en première approximation au moins, comme si, du point de vue spectral, le groupement carboxyle possédait les mêmes propriétés que le groupement nitro.

III. Les spectres infrarouges des di- et trichloracétates contiennent un certain nombre de bandes faibles, qui ne s'apparentent pas directement avec les vibrations fondamentales étudiées plus haut, mais qui représentent des vibrations produites soit par la combinaison de deux vibrations de fréquences ν et ν' (fréquence de la bande: $\nu + \nu'$), soit comme harmonique d'une vibration fondamentale. (Si ν_0 représente la fréquence fondamentale, les fréquences des bandes harmoniques successives sont données par la formule $\nu_0 (1 - nx)$, où n représente la suite des nombres entiers et x une petite constante positive. Si les vibrations étaient rigoureusement harmoniques, on aurait $x = 0$. Pratiquement on n'observe généralement dans notre région spectrale, que le premier harmonique, l'intensité des suivants devenant rapidement de plus en plus faible.)

Nous avons relevé quelques concordances entre les fréquences observées et les fréquences calculées. Celles-ci sont déduites, soit du spectre Raman du trichloracétate de sodium et des spectres infrarouges, soit des positions approximatives qu'indique notre analyse pour les vibrations de basses fréquences. On ne peut donc s'attendre à trouver que des ordres de grandeur, mais il nous semble, néanmoins utile de les signaler.

Trichloracétates Na		$2\nu_1 = 880 \text{ cm}^{-1}$	868 cm^{-1} calculé
Na	$\delta_1 + \nu_1 =$	713 observé	$280 + 434 = 714$
Ca	$\omega_1 + \delta_{11} =$	996	$179 + 834 = 1013$
	$\delta_1 + \nu_{11} =$	1037	$280 + 750 = 1030$
	$\nu_1 + \delta_1 =$	1090	$434 + 680 = 1114$
	$\delta_1 + \omega_1 =$	1128	$280 + 840 = 1120$
Ni	$\delta_{11} + \nu_{11} =$	911	$179 + 750 = 929$
	$\delta_1 + \delta_1 =$	956	$250 + 680 = 960$
Ba	$2\nu_1 =$	885	868
Dichloracétates		Mg } δ_1 ou $\delta_2 + \nu_1 =$	920
		Ba } δ_1 ou $\delta_2 + \nu_1 =$	988
		Mg } $2\delta_1 =$	680
		K, Ba	

Il est impossible de dire actuellement pourquoi les bandes faibles apparaissent dans le spectre de l'un des composés et non dans tous, car les fréquences varient peu avec le métal. Il semble néanmoins que ces différences soient dues à la constitution physique de la poudre (gros- seur des grains, etc...).

Fréquences des maxima d'absorption (en cm^{-1}).*Trichloracétates.*

Li	668 (aF)	682 (f?)	739 (F)	840 (F)	929 (f)	1104 (f)	1341 (F)	1666 (F)
Na	654 (f)	683 (f?)	734 (f)	828 (m)	880 (f)	935 (f)	1325 (F)	1562 (F)
Mg	—	—	839 (F)	936 (f)	1229 (aF)	1317 (F)	1652 (F)	
Ca	696 (m)	759 (F)	834 (F)	941 (f)	996 (f)	1037 (f)	1090 (f)	1128 (f)
	1352 (F)	1586 (F)						
Ni	672 (m)	748 (aF)	831 (F)	911 (f)	956 (f)	1222 (f)	1329 (F)	1535 (F)
Zn	(671, 681 aF)	742 (F)	833 (F)	939 (f)	1012 (f)	1310 (F)	1507 (F)	
Ba	683 (F)	728 (F)	833 (F)	885 (f)	941 (f)	995 (f)	1237 (f)	1341 (F)
	1625 (F)							

Dichloracétates.

Mg.	729 (F)	791 (F)	839 (F)	920 (f)	988 (f)	1210 (F)	1416 (F)	1638 (F)
K	680 (f)	696 (f)	717 (f)	788 (F)	814 (F)	909 (f)	1041 (f)	1151 (f)
Ba	689 (aF)	729 (aF)	755 (f)	781 (F)	815 (aF)	932 (F)	1375 (F)	1625 (F)

Nota. — Il n'y a aucune correspondance à chercher entre les nombres placés dans une même colonne, mais appartenant à deux sels différents. Les fréquences entre 1300 et 1670 cm^{-1} ne sont données qu'à titre d'indication, la faible dispersion de notre spectromètre dans cette région ne permettant pas de les préciser.

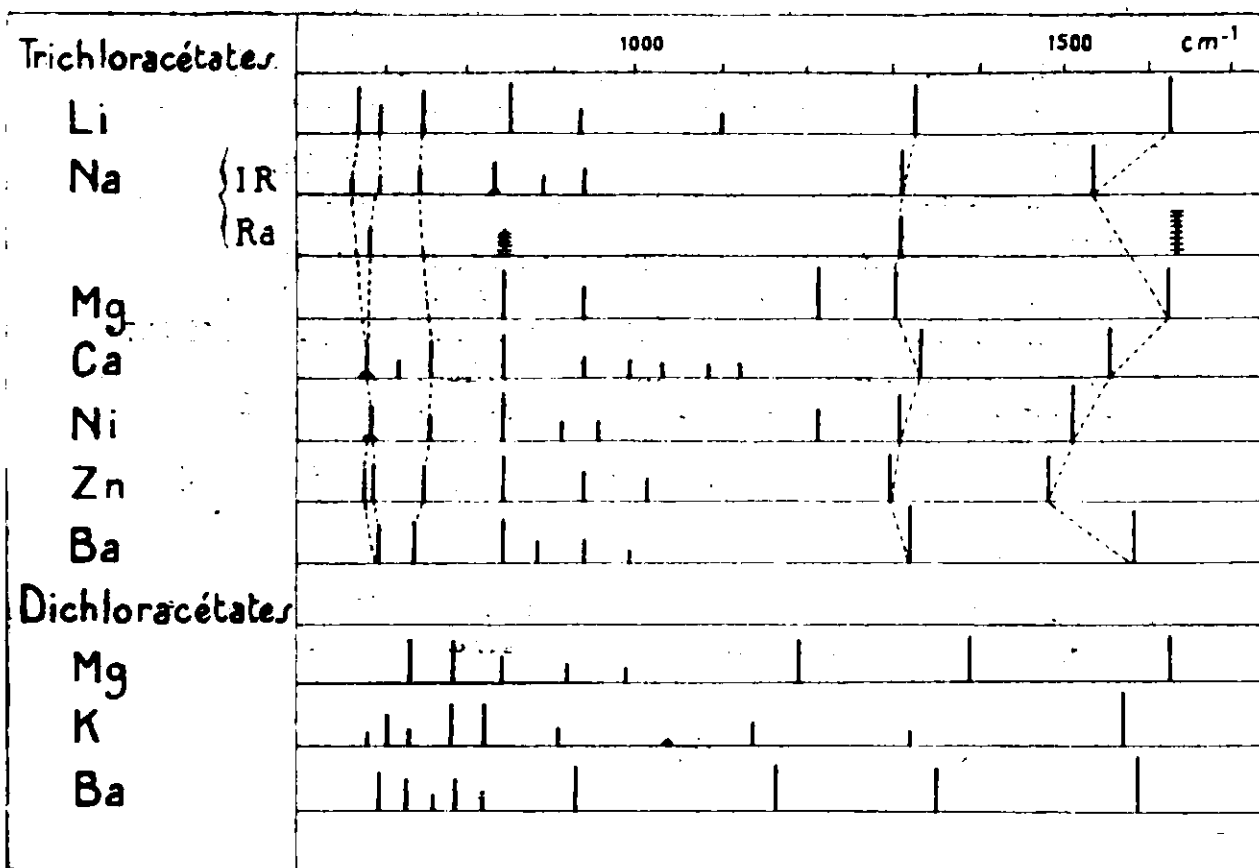


Fig. 6.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CL. DUVAL, J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, *Comptes rendus*, 1941, **212**, 697; *Ibid.*, 1941, **212**, 953; *Bull. Soc. Chim. France* (sous presse).
- (2) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1933, **196**, 1011; J. LECOMTE et P. LAM-

BERT, *Ann. Comb. liq.* n° 6, p. 1001, 1931; *Ann. de Phys.*, 1932, **16**, 331; *Ibid.*, 1938, **10**, 503; *Publie. Sc. et Techniques Ministère de l'Air* (Paris, Gauthier-Villars), n° 34, 1933 et n° 142, 1939, etc...

(3) J. GUPTA, *Ind. J. Phys.*, 1936, **10**, 313.

(4) D. MASSIGNON, Diplôme d'études supérieures, n° 766, Paris, 1940.

(5) J. LECOMTE, *Ann. de Phys.*, 1941, **15**, 258.

(6) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman-Effekt* (pour les valeurs moyennes).

(7) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1933, **196**, 1011.

(8) W. H. BENNETT et F. DANIELS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 50.

(9) W. W. COBLENTZ, *Investigations of Infrared Spectra. Publ. Carnegie Inst.* n° 35, 1905.

(10) M. PARODI, *Thèse*, Paris, 1938; P. BARCHWITZ et M. PARODI, *J. de Phys.*, 1939, **10**, 143.

(11) G. GLOCKLER et G. R. LEADER, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 278.

(12) K. W. F. KOHLRAUSCH et F. KÖPPL, *Wien. Ber. II b.*, 1934, **143**, 537; HULL, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 534.

(13) H. C. CHENG, *Z. Phys. Chem. B*, 1934, **26**, 288.

(14) H. C. CHENG et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1935, **201**, 199; *Ann. de phys.*, 1936, **5**, 427.

(15) C. SCHAEFER et R. KERN, *Z. Physik*, 1932, **72**, 609.

(16) H. VOLKRINGER, J. LECOMTE et A. TCHAKIRIAN, *J. de Phys.*, 1938, **9**, 105, *Comptes rendus*, 1937, **204**, 1927.

(17) G. EMSCHWILLER et J. LECOMTE, *J. de Phys.*, 1937, **8**, 130.

(18) C. CORIN et G. G. B. M. SUTHERLAND, *Roy. Soc. Proc. (A)*, 1938, **166**, 43.

(19) J. CABANNES et A. ROUSSET, *Ann. de Phys.*, 1933, **19**, 229.

(20) K. W. F. KOHLRAUSCH et Gr. PRINZ YPSILANTI, *Z. Phys. Chem. (B)*, 1935, **29**, 274.

(21) B. TRUMPY, *Z. Phys.*, 1934, **88**, 226; *Ibid.*, 1934, **90**, 133.

(22) G. GLOCKLER et J. H. BACHMANN, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 669.

(23) K. W. F. KOHLRAUSCH et F. KÖPPL, *Wien. Ber II b*, 1935, **143**, 537; G. B. BONINO et L. BRÜLL, *Accad. Lincei*, 1931, **18**, 789.

(24) J.-P. MATHIEU et D. MASSIGNON, *Comptes rendus*, 1941, **212**, 1084. *Ann. de Phys.*, 1941, **16**, 5.

(Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.)

N° 26. — Recherches sur les aldole : III. Etude spectroscopique de l'aldol de l'éthanal; structure de cet aldol; par M. BACKÈS.

(19.6.1941.)

Les spectres infrarouge, ultraviolet et Raman révèlent un certain nombre de raies que, par comparaison avec des spectres connus, on doit attribuer aux vibrations des couples $O \longleftrightarrow H$, $C \longleftrightarrow H$, $C \longleftrightarrow C$, $C \longleftrightarrow OH$. En outre, dans l'ultraviolet, se trouve, une bande, de maximum $2270 \text{ \AA}$, qui correspond à la bande $2825 \text{ \AA}$ du CO aldéhydique : le déplacement de cette raie ne saurait être attribué uniquement à l'interaction des moments électriques des deux chromophores C-O et C-OH. cette interaction fût-elle maxima, et il faut admettre pour le carbonyle aldolique une structure électronique différente de celle du carbonyle aldéhydique. D'autre part, l'aldolisa-

tion se fait par l'intermédiaire d'un carbonyle « redressé » qui subsiste dans la molécule d'alcool. Ce CO redressé qui correspond au CO aldolique révélé par la spectroscopie, est différent du CO aldéhydique activé comme du CO aldéhydique normal. La présence de ce carbonyle redressé entraîne, pour le reste de la molécule, d'autres particularités : ainsi les C_3 et C_4 ont une structure spéciale qui explique le mécanisme des réactions où l'aldol intervient seul : aldolisation, scission thermique, déshydratation, condensation.

ÉTUDE SPECTRALE DE L'ALDOL

Il est impossible de traiter un corps aussi compliqué que l'aldol sur la base des théories qui forment l'armature de la spectroscopie moléculaire. Dans l'état actuel de nos connaissances, il faut se contenter de comparer le spectre de l'aldol avec les résultats d'observations concernant les aldéhydes et les alcools secondaires. Chaque fois que cela est possible, il faut prendre le butanal 1 et le butanol 2 comme termes de comparaison. Dans le tableau II, nous avons résumé nos connaissances les plus sûres concernant les bandes du carbonyle aldéhydique et de l'hydroxyle des alcools secondaires.

TABLEAU II.

	$=C=O$	$=CHOH$
Infra-rouge lointain....	10,5-11 μ } 8,0-9,5 μ } (58) 5,8-5,0 μ }	9,0-9,1 μ (58) 3,0 μ (59)
Infra-rouge proche....		Vapeur 9664 Å (60) 9620 Å (61) Liquide 9631 Å (60, 62)
Effet Raman.....	5,0 μ (64)	3 μ (63)
Ultra-violet proche....	2760-2940 Å } (65)	> 2150 Å (65)
Ultra-violet lointain....	1870 Å }	

J'ai pu explorer l'infra-rouge proche, l'ultraviolet proche et lointain et le spectre Raman.

Bandes dues à la fonction OH.

Les propriétés de l'hydroxyle ont été étudiées, en collaboration avec M. Freymann, dans la région 0,9-1,0 μ , spécialement explorée par cet auteur. Pour être sûr d'opérer sur de l'aldol monomère, il suffisait d'employer de l'aldol fraîchement distillé, en solution dans le benzène et d'opérer assez rapidement. Pour deux concentrations différentes (4 0/0 et 20 0/0), nous avons observé la bande caractéristique de la vibration $O \leftrightarrow H$ à 9674 Å. Les alcools secondaires ont tous leur minimum à 9631 Å. Il y a donc un déplacement de la bande de 43 Å.

Bandes dues à la fonction CO.

Absorption dans l'ultraviolet. — Si l'aldol est un aldéhyde-alcool β , il faut trouver une bande d'absorption entre 2700 et 3000 Å. Les premiers clichés obtenus contenaient une bande faible dans cette région. J'avais admis l'hypothèse d'une structure époxanique des aldols (1). A la suite de travaux purement chimiques, j'ai dû abandonner cette idée. En réalité, il est difficile d'obtenir de l'aldol spectroscopiquement pur. Il faut plusieurs distillations pour éliminer l'éthanal fixé au cours de l'aldolisation. En plus, chaque distillation fournit de l'éthanal par scission et de l'aldéhyde crotonique par déshydratation. On n'a donc jamais un produit absolument pur. Si on distille dans un appareil comportant des bouchons de liège, les spectres montrent un fond continu intense. Tous les échantillons d'aldol utilisés dans cette étude ont été fractionnés au moins 5 fois dans un appareil entièrement en Pyrex. On peut arriver à opérer assez rapidement pour que la dimérisation ne vienne pas fausser les résultats.

Ultraviolet proche. — Dans la région du spectre allant de 2400 Å au visible, l'aldol ne présente pas de bande d'absorption. Sans solvant et sous une épaisseur de 1 mm., il absorbe toutes les ondes < 3000 Å. En diluant progressivement par l'eau, l'alcool ou l'éther, on voit la limite de l'absorption continue reculer vers les petites longueurs d'onde, sans qu'il apparaisse pour cela la bande du CO.

Ultraviolet lointain. — Grâce à la technique de Duciaux et Jeantet (3), j'ai pu pousser l'examen du spectre U.-V. jusqu'à 1800 Å. On observe encore l'absence de toute bande entre 2700 et 3000 Å. La solution aqueuse à la concentration $n/200$ montre avec une netteté particulière : 1° une bande située entre 2100 et 2380 Å et ayant son maximum à 2270 Å ; 2° une bande commençant à 1935 Å et limitée vers les grandes fréquences par la sensibilité de la plaque, qui est nulle à 1800 Å.

On retrouve la bande 2270 Å dans l'étude des sucres aldéhydiques. L'aldol, de par sa constitution, se rapproche des glucides, et il est utile de comparer leurs deux spectres. Les sucres aldéhydiques n'absorbent pas entre 2700 et 3000 Å, mais présentent une bande caractéristique à 2210 Å. Il doit y avoir une analogie étroite entre la structure du carbonyle aldolique et celui des sucres aldéhydiques. La bande commençant à 1930 Å doit son origine au CO. Elle correspond à la bande avec maximum à 1870 Å observée sur les aldéhydes et les cétones.

Spectre Raman de l'aldol.

L'obtention des clichés Raman exigeait un appareillage spécial : il faut que l'aldol dans le tube Ramau soit constamment à l'état monomère, et il faut aussi faire des poses de l'ordre de 24 h. pour obtenir autant de raies que possible. Pour réaliser ces conditions, j'ai enfermé l'aldol dans un appareil à distillation sous vide en

circuit fermé. L'aldol condensé dans le réfrigérant coule dans le tube Raman, le traverse dans sa longueur et retourne par un trop-plein dans le ballon à distiller. L'appareil est entièrement en verre. Le chauffage prolongé de l'aldol à l'ébullition donne les produits de décomposition que nous avons décrits plus haut. Parmi ceux-ci, seul l'aldéhyde crotonique est gênant. Sa vapeur se liquéfie avec celle de l'aldol et l'aldéhyde crotonique s'accumule dans le circuit. Après 20 heures environ, on voit apparaître sur le cliché les deux raies 1640 cm^{-1} et 1685 cm^{-1} de l'aldéhyde crotonique. (Ce sont les raies les plus fortes du spectre Raman de l'aldéhyde crotonique (4)). A partir de ce moment, il est inutile de prolonger la pose. Les spectres ont été obtenus tantôt avec la seule raie excitatrice $4358,34\text{ Å}$ (filtre au praséodyme) tantôt avec deux $4358,34\text{ Å}$ et 4046 Å . En faisant varier le temps de pose de 4 à 24 heures, j'ai pu déterminer les raies suivantes; qui appartiennent uniquement à l'aldol monomère.

TABLEAU III.

A	B	C	D
2956 cm^{-1} ν (C $\longleftrightarrow$ H)	1465 cm^{-1} δ (π) (C—H)		
2937 cm^{-1} ν (C $\longleftrightarrow$ H)	1384 cm^{-1} δ (σ) (C—H)	953 cm^{-1} ν (C $\longleftrightarrow$ C)	
	1211 cm^{-1}	890 cm^{-1} δ (π) (C $\longleftrightarrow$ C)	484 cm^{-1}
	1174 cm^{-1}	856 cm^{-1} δ (σ) (C $\longleftrightarrow$ C)	442 cm^{-1}
	1092 cm^{-1}	811 cm^{-1} δ (C $\longleftrightarrow$ C)	

L'interprétation de ce spectre doit se faire encore en s'appuyant sur les résultats acquis sur les aldéhydes et les alcools secondaires. La chimie de l'aldol nous a appris que le carbonyle existe, et il faut trouver dans le spectre une raie correspondante. Il n'y en a pas dans la région $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. La majorité des raies observées a pu être identifiée avec des vibrations connues des couples (C-H) et (C-C). Il reste à interpréter dans le domaine B les trois raies 1211 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} et 1092 cm^{-1} . L'une au moins, sur les trois, est due au carbonyle. 1211 cm^{-1} doit être attribuée au carbonyle et 1164 cm^{-1} avec 1092 cm^{-1} à la liaison C-OH. Cette interprétation est d'accord avec les observations de Wiemann sur les glucides (5). Cet auteur a étudié les spectres Raman du glucose, du sorbose, du xylose, de l'arabinose, du galactose, du lévulose, du rhamnose et du mannose. Dans aucun cas on n'observe une raie aux environs de 1700 cm^{-1} . Tous les sucres ont une raie assez forte à $1140 \pm 20\text{ cm}^{-1}$. Wiemann l'attribue à la vibration des liaisons C $\longleftrightarrow$ OH, C'est cette vibration qui se traduit sur l'aldol par la raie 1164 cm^{-1} . Il en est de même de la raie faible 1092 cm^{-1} , qui se retrouve sur les glucides à 1070 cm^{-1} . Aux environs de 1200 cm^{-1} , les sucres ont une raie faible. C'est elle qui paraît très forte dans l'aldol à 1211 cm^{-1} . Après élimination de tout ce qui peut être attribué à la vibration C-OH, il ne reste que la raie 1211 cm^{-1} pour le carbonyle.

STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE L'ALDOL

La spectroscopie nous montre dans l'ultraviolet et dans le spectre Raman un carbonyle qui ne peut être ramené à un carbo-

nyle aldéhydique. Ceci remet en question la formule de constitution de l'aldol. En restant d'abord dans le cadre de la systématique organique, j'ai épuisé les hypothèses possibles avec les formules de constitution.

1°) Enolisation : $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CH}=\text{CHOH}$.

Si l'énolisation existait, les spectres devraient contenir les éléments de la double liaison : une raie Ramau aux environs de 1600 cm^{-1} .

2°) Liaison hydrogène : $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O} \\ | \qquad \qquad || \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH} \end{array}$

Le spectre dans le proche infra-rouge montre que la liaison OH vibre à peu près normalement. L'absence d'une liaison hydrogène a été vérifiée spécialement par Hilbert (6).

3°) Formule époxanique : $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CHOH}$

L'hypothèse d'une structure époxanique de l'aldol se retrouve dans la formule de constitution que Würtz a attribuée au dialdane. Helferich (7) a appliqué l'idée à l'aldol lui-même et a essayé d'isoler le monométhylacétal qu'on pourrait obtenir par action de CH_3OH à 1 0/0 d'HCl. Il se forme uniquement du diméthylacétal. Dans son étude générale sur l'association de cycles époxaniques, Bergmann a repris le cas de l'aldol (8). Malgré de longs essais, il n'a pu obtenir le dérivé monoacétylé correspondant à l'épexanol (9).

C'est le succès des structures cycliques dans la chimie des glucides qui justifie qu'on retienne la possibilité d'une structure époxanique de l'aldol. Pour avoir des preuves chimiques de cette structure, il faut employer les réactions qui ont servi dans la chimie des glucides.

a) *Action du diazométhane.* — L'aldol, en solution dans l'éther a été traité par le diazométhane. Il en résulte la pentanol-2-one-4, Eb_{13} : $67^\circ,5$ - $68^\circ,5$.

Dosage d'hydroxyle (Zérévitchinoff. — Trouvé OH 17,9 [Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ OH 16,6

Par décomposition thermique la pentanol-2-one-4 perd de l'eau et fournit la butène-2-one-4.

b) *Action des amines.* — D'après Irvine (10) l'ammoniac et les alcoylamines réagissent avec les sucres réducteurs pour donner des dérivés de la forme cyclique $\text{CH}_2 \cdots \cdots \text{CH-NHR}$: l'éthyl



aminoglucose, la glucosyldiéthylamine et la glucosyldiméthylamine sont des composés peu stables, se décomposant par élévation de la température (Cg. Lobry de Bruyn (11)]. Votocek (12) a montré

l'existence d'un grand nombre de glucyl-amines résultant de la réaction générale :



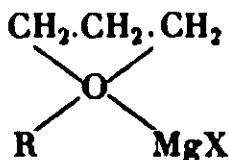
Aldol-diméthylaniline. — En reprenant le mode opératoire de Votocek, j'ai examiné l'action de la diméthylamine sur l'aldol. 31,5 g de diméthylamine sèche ont été dissous dans 61 g d'aldol, en refroidissant par l'eau glacée. La réaction est exothermique. On constate la formation d'une petite quantité d'eau. Après 3 jours de repos, le produit a été soumis à la distillation : il se décompose partiellement.

Eb₃, 80°. Dosage d'azote (Kjeldal et Ter Meulen). — N 9,9 Calculé pour C₉H₁₁O₃N 10,3

Il s'agit donc du simple dérivé d'addition de la diméthylamine sur le carbonyle de l'aldol. L'amine s'élimine facilement, car à chaque distillation, le taux d'azote diminue. L'acide picrique et l'acide oxalique éliminent l'amine à l'état de picrate ou d'oxalate.

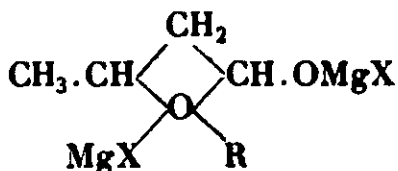
L'aldol de l'heptanal se comporte de la même façon ; la décomposition au cours de la distillation est plus importante et fournit un produit Eb₄ : 115–116°, qui ne titre que 3,2 0/0 d'azote. Calculé pour C₁₆H₃₅O₂N : 5,1 0/0. L'acide oxalique élimine la molécule de diméthylamine.

c) **Action des organo-magnésiens.** — Les organo-magnésiens donnent avec l'oxyde de triméthylène un dérivé oxonium (13).

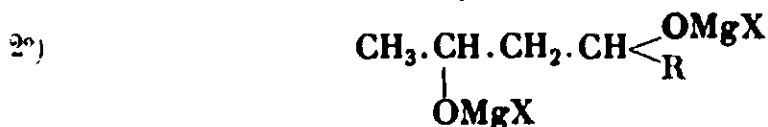
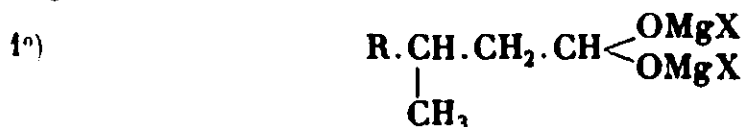


Il faut chauffer ce composé pour obtenir qu'il se transpose violemment en dérivé R-CH₂-CH₂-CH₂-OMgX (14).

Dans le cas de l'aldol on pouvait admettre la formation de ce même type de dérivés. Une deuxième molécule d'organo-magnésien réagit normalement avec l'hydroxyle et on a facilement le composé :



En chauffant ce composé, il pouvait se former deux organo-magnésiens :



Le deuxième donne, après décomposition par l'eau, un glycol-1.3. Le premier donnerait un aldéhyde.

33 g d'aldol ont été traités à froid par 90 g de CH_3MgBr en solution dans 200 cm^3 d'éther. Après cessation de dégagement de CH_4 , l'éther a été distillé. Le résidu a été chauffé pendant 1 heure à 100° , puis décomposé à l'eau glacée. La masse réactionnelle ne contenait pas d'aldéhyde isovalérique, mais uniquement du pentane-diol-2.4, tel qu'il a été décrit par plusieurs auteurs (15, 16).

d) *Action de Cl_2Mg .* — D'après Würtz les oxydes cycliques réagissent à froid avec MgCl_2 pour former MgO et un dérivé chloré. Dans le cas de l'aldol, il n'y a aucune réaction de ce genre.

En somme, aucune de ces réactions caractéristiques n'a pu donner un appui à l'hypothèse d'un cycle époxanique 1,3. Il est vrai que ces cycles s'ouvrent avec une extrême facilité sous l'influence de l'eau (17) ou des bases azotées (18), (19). La structure époxanique serait compatible avec les résultats spectroscopiques (1). Mais les résultats purement chimiques montrent qu'elle est si peu probable qu'elle ne mérite pas d'être retenue.

Les formules chimiques, dites de constitution, ne rendent donc pas compte des propriétés spectroscopiques de l'aldol. Il faut une image structurale plus détaillée que ne peut la donner la systématique des corps organiques.

Interaction des chromophores. — En dehors de toute formule de structure, nous pouvons examiner les propriétés spectrales de l'aldol sous l'angle de l'interaction des deux chromophores CHOH et CO . Ces deux chromophores sont séparés par 1 CH_2 . En spectroscopie, ils accusent alors une individualité partielle. On peut évaluer quantitativement le déplacement maximum que subira la bande à 2800 Å du butanal normal par introduction d'un OH en position 3. Pour cela, il faut établir un modèle de la molécule d'aldol réalisant le maximum d'interaction possible entre les deux chromophores. Ce modèle est représenté par la figure.



Les moments électriques $\mu(\text{CO}) = 2.75\text{ D.}$ et $\mu(\text{C-OH}) = 1.85\text{ D.}$ ont été obtenus à partir des moments connus suivants : butanal,

2.46 D. ; butanol-2, 1.65 D. ; $\mu(\overset{+}{\text{C}}\text{-H}) + 0,3\text{ D.}$ Avec ces données on calcule par la méthode d'Allard (20) l'énergie d'interaction entre le moment CO et les moments (C-H) et C-OH . La différence de ces deux énergies représente la variation de fréquence. Avec le modèle le plus favorable, on calcule $\delta\nu = +98 \times 10^{12}$ et $\delta\lambda = -235\text{ Å.}$ Le butanol ayant son maximum d'absorption à 2825 Å. , l'introduction de l' OH en 3 devrait déplacer ce maximum vers les petites longueurs d'onde, mais pas plus loin que 2590 Å. En réalité, le premier maximum que j'ai observé se trouve à 2270 Å. L'interaction

des moments électriques ne peut donc être seule responsable du profond changement spectroscopique. Il faut admettre l'intermédiaire de la chaîne carbonée. On sait que cette influence existe encore pour 2 chromophores séparés par 1CH_2 (21).

IMAGE ÉNERGÉTIQUE DE L'ALDOL.

Toutes les hypothèses que nous avons faites jusqu'ici sur la structure de l'aldol ne cadrent que partiellement avec ses propriétés chimiques ou physiques. C'est pourquoi il est préférable de faire abstraction des symboles habituels de la chimie organique et de considérer la molécule d'aldol sous un angle purement physique. La molécule d'aldol a une énergie bien déterminée, somme de son énergie de rotation, de son énergie vibratoire et de son énergie électronique. En plus, nous pouvons localiser l'énergie sur la molécule en déterminant par les spectres le niveau énergétique d'un couple d'atomes donné. Il existe entre les niveaux d'énergie de vibration et la notion classique de valence des chimistes, une relation de proportionnalité remarquable : les liaisons simple, double et triple, se traduisent par des différences des niveaux d'énergie de vibration qui sont entre elles comme les nombres 1, 2 et 3. La notion de valence réapparaît donc sous une forme purement physique et susceptible de mesure. Le niveau d'énergie électronique détermine probablement la « réactivité » d'un groupe d'atomes donné. Mais nos connaissances sont encore trop précaires à ce sujet. Dans le cas idéal, nous pourrions donc remplacer les traits de valence par deux nombres, l'un indiquant l'énergie de vibration, l'autre l'énergie électronique. Pour l'instant, et dans le cas de l'aldol, il faut se contenter de comparer les niveaux énergétiques mesurés avec ceux observés sur le butanal et le butanol-2. Il doit exister un lien entre ces différences de niveau et les particularités chimiques de l'aldol.

Vibration O $\longleftrightarrow$ H. — Les alcools secondaires ont tous une bande à 9631 Å . L'aldol a sa bande à 9674 Å , et en cela il se comporte comme les alcools tertiaires. L'énergie de vibration de la liaison O-H, comparée à celle des alcools secondaires, a diminué de $0.57 \times 10^{-2}\text{ é.V.}$

Vibration C $\longleftrightarrow$ OH. — Le butanol-2 montre cette vibration à 1108 cm^{-1} . Sur l'aldol, nous la retrouvons à 1164 cm^{-1} . L'énergie de vibration est donc supérieure dans l'aldol et dépasse de $0.67 \times 10^{-2}\text{ é.V}$ celle du butanol-2.

Vibration C $\longleftrightarrow$ O (carbonyle). — Le butanal donne une raie Raman à 1721 cm^{-1} . Le carbonyle de l'aldol apparaît à 1211 cm^{-1} . L'énergie de vibration du CO de l'aldol a subi une diminution de 510 cm^{-1} , c'est-à-dire de $6.03 \times 10^{-2}\text{ é.V.}$

Énergie électronique du groupe CO. — Dans l'ultraviolet, le maximum de la bande du butanal est à 2825 Å ; celui de la bande de l'aldol à 2270 Å . Le carbonyle de l'aldol est à un niveau énergétique supérieur par rapport au carbonyle aldéhydique. Admettons que l'interaction entre les moments électriques des deux chromophores soit maximum : ceci décalerait le maximum de la bande

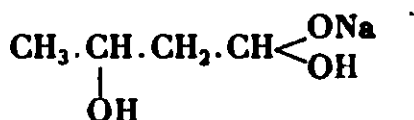
jusqu'à 2590 Å. Le décalage va en réalité jusqu'à 2270 Å et il faut admettre que la différence de 320 Å est due à une structure électronique du carbonyle aldolique différente de celle du carbonyle aldéhydique. La différence de 320 Å représente pour le carbonyle aldolique un niveau de l'énergie électronique dépassant de 0.673 é.V celui du carbonyle aldéhydique, en supposant que l'interaction des moments électriques est maximum.

DIFFÉRENCES ÉNERGÉTIQUES ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'image énergétique de l'aldol permet de trouver une base commune pour les réactions de l'aldol qui ne font intervenir que lui-même : l'aldolisation, la scission thermique, la crotonisation et la condensation sur lui-même.

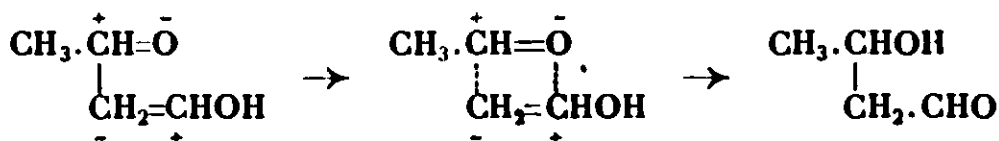
Aldolisation.

Sans vouloir entrer dans le mécanisme d'aldolisation, Würtz (22) avait admis l'existence intermédiaire d'un radical aldéhyde qu'il a noté : $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\cdot$. La règle classique de l'aldolisation a été établie par Lieben (23) : Soient deux molécules d'aldéhyde ; l'hydrogène en α de la première molécule migre sur l'oxygène du carbonyle de la deuxième molécule et le transforme en OH ; les deux valences ainsi libérées se saturent. La règle de Lieben n'est qu'un schéma et ne nous apprend rien sur les raisons profondes de la migration de l'hydrogène. Verley a fait rentrer l'aldolisation dans le cadre des « réactions d'échange de groupes fonctionnels » (24). En utilisant la soude comme catalyseur, la réaction a lieu entre une molécule de semiacétal $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ et une molécule d'énol $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ pour donner :



L'auteur admet que la soudure a lieu grâce à la « mobilité » du groupement ONa (Cf. 37).

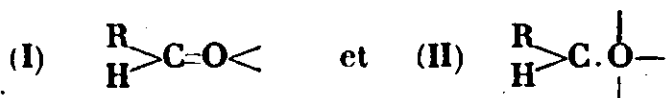
On peut faire intervenir, d'après Bodendorf et Koralewski (25) la polarité des carbones. L'aldolisation serait alors une addition de groupes polaires :



Enfin, Arndt et Eistert (26) ont fait intervenir la notion de résonance entre deux états électromères (Mésomérie d'Ingold).

Le carbonyle aldéhydique est la résultante des oscillations entre deux états extrêmes, qui ne diffèrent que par la répartition des

électrons. En admettant que chaque trait de valence représente une paire d'électrons, les deux états électromères peuvent être représentés par :

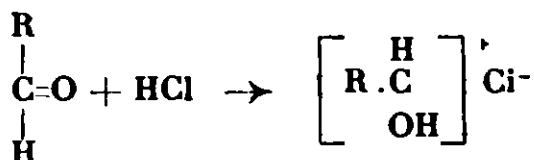


La deuxième répartition correspond au carbonyle « redressé ».

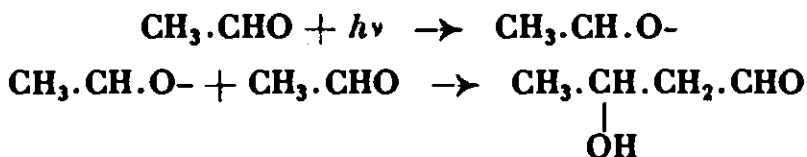
Pour expliquer l'action des catalyseurs, Arndt admet l'existence de sels intermédiaires, en proportion très faible (27). Avec les catalyseurs alcalins, on aurait le complexe ionisé :



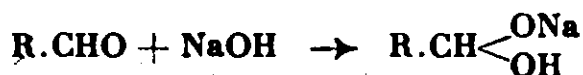
qui réagirait avec une molécule à carbonyle redressé. Avec les catalyseurs acides, le mécanisme serait différent : une simple addition sur le carbonyle peut donner un complexe ionisé :



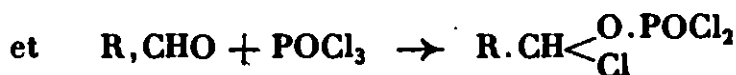
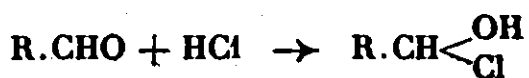
Quoi qu'il en soit, ce mécanisme est basé sur un fait contrôlé expérimentalement : le redressement du carbonyle. Ce phénomène intervient déjà dans l'oxydation des aldéhydes, comme l'a montré Bäckström (28). Enfin, pour l'aldolisation, la vérification expérimentale a été faite par Hirshberg et Farkas (29). Une solution 0,5 N d'éthanal, exposée à la lumière ultraviolette, donne principalement de l'aldol, à côté de petites quantités d'aldéhyde crotonique. Le rendement quantique de la réaction est de 2.4 à 2.7. Il suffit donc qu'une seule molécule soit activée pour provoquer la condensation et la réaction s'écrit :



On peut admettre que l'équivalent du redressement opéré par voie quantique est le redressement par fixation d'un catalyseur. Dans les milieux aqueux alcalins, on a :



Pour les catalyseurs acides on a de même par redressement de la double liaison :



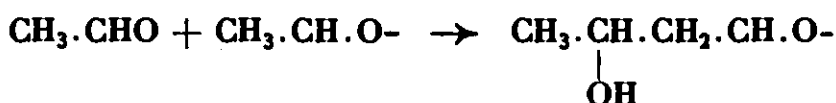
Si ce complexe existe, il devait réagir facilement avec le méthanal pour former le diméthylacétal correspondant. C'est ce que j'ai pu vérifier pour 4 aldéhydes. L'aldéhyde pris à 0° est mélangé à 1 mol. de POCl₃, pris à 0°. Puis on peut ajouter immédiatement le méthanol refroidi à 0°. On obtient ainsi les diméthylacétals suivants avec de bons rendements :

1° Diméthylacétal du butanal, Eb₇₆₀ : 121°. Rendement 28 0/0.

2° Diméthylacétal de l'isobutanal, Eb₇₆₀ : 102-104°. Rendement 65 0/0.

3° Diméthylacétal de l'heptanal, Eb₁₂ : 71-72°. Rendement 45,5 0/0.

Le « redressement » du carbonyle, par quelque moyen que ce soit, est donc la réaction fondamentale de l'aldolisation. Le caractère électronégatif du carbonyle aldéhydique communique à l'hydrogène en α une grande « mobilité ». Le « redressement » du carbonyle pousse cette mobilité jusqu'à l'expulsion de l'hydrogène. Ce serait donc la molécule qui donne l'hydrogène à l'autre qui contient un CO redressé. Il faut écrire :



Nous retrouvons ainsi le carbonyle « redressé » dans la molécule d'aldol. C'est précisément celui que l'étude spectroscopique a révélé.

En résumé, nous disposons d'un ensemble de faits assez probants pour pouvoir énoncer le mécanisme de l'aldolisation sous la forme suivante :

1° Le carbonyle d'une molécule d'aldéhyde est « redressé » sous l'action d'un photon ou d'un catalyseur.

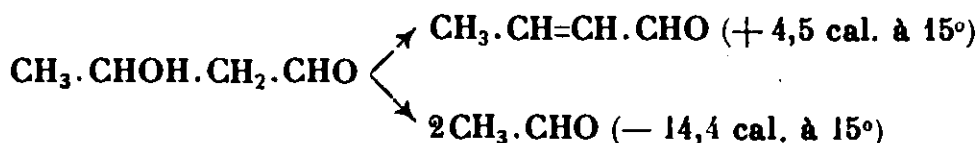
2° La molécule à CO redressé se condense avec une molécule normale et le carbonyle subsistant conserve son état redressé.

Sur la nature du carbonyle redressé. — On est tenté de rapprocher la fréquence de vibration du carbonyle aldolique 1211 cm⁻¹ des résultats spectroscopiques obtenus par V. Henri (30), Eastwood et Snow (31). Ces auteurs ont étudié plus spécialement le premier état d'activation du carbonyle aldéhydique. Dans cet état, la fréquence de vibration du carbonyle est de 1180 cm⁻¹ pour HCHO, 1053 cm⁻¹ pour l'éthanal, 1025 cm⁻¹ en moyenne pour les homologues supérieurs. L'état vibratoire du carbonyle aldolique est donc presque le même que celui du carbonyle aldéhydique activé. Si l'analogie était parfaite, l'énergie électronique se trouverait approximativement au même niveau que celle du carbonyle aldéhydique activé. Cette hypothèse est contraire aux données expérimentales sur la chaleur de déshydratation de l'aldol. En prenant comme terme de comparaison le

butanol-2, on remarque que sa déshydratation en butène-2 se fait pratiquement sans chaleur de réaction. L'aldol se déshydrate en aldéhyde crotonique, c'est-à-dire un aldéhyde à carbonyle normal. Au cours de la déshydratation, le carbonyle aldolique tomberait donc du niveau activé au niveau normal, inférieur de 42.370 cm^{-1} . L'énergie d'activation devrait donc se retrouver sous forme calorifique, soit un dégagement de 120 cal. En réalité, la déshydratation ne dégage que 4,5 cal. L'état électronique du carbonyle aldolique n'est donc pas celui du carbonyle aldéhydique activé. Seul l'état de vibration est approximativement le même, c'est-à-dire que les forces de liaison sont semblables dans les deux cas. Nous pouvons supposer que dans l'état fondamental, l'énergie électronique du carbonyle aldolique diffère de celle du carbonyle aldéhydique d'une quantité peu différente de celle mesurée sur les états activés, c'est-à-dire 0,67 é. V. Enfin, à la fréquence de 1206 cm^{-1} correspondrait, dans l'infra-rouge une bande à $8,3\mu$. Lecomte a observé sur les aldéhydes des bandes, dues au CO, et situées entre 8 et $9,5\text{ (32)}$. Elles pourraient être dues aux carbonyles redressés. L'étude de ces bandes n'est pas encore faite. Pour l'instant, le carbonyle de l'aldol est un carbonyle redressé différent du carbonyle aldéhydique pris, soit dans l'état fondamental, soit dans l'état activé. Il convient de le désigner par le symbole carbonyle XII ($n=1206\text{ cm}^{-1}$) par opposition avec le carbonyle XVII ($n=1720\text{ cm}^{-1}$). L'analogie entre le spectre Raman de l'aldol et ceux des glucides suggère l'idée que le carbonyle des glucides est un carbonyle XII. La cyclisation en dérivés époxaniques-1.3 est impossible pour l'aldol; mais elle se fait avec formation d'époxanols 1-4 et 1-5 dans le cas des glucides.

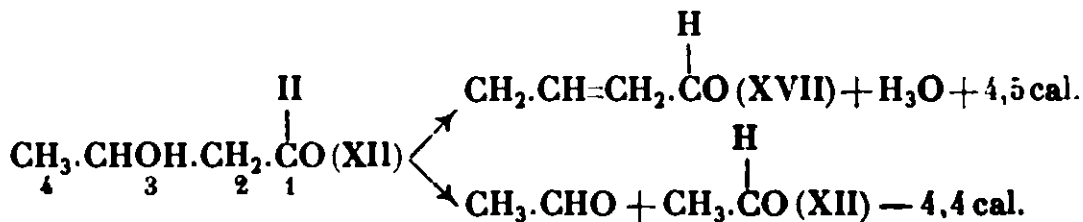
Décomposition thermique de l'aldol.

La vapeur d'aldol se déshydrate et se scinde à la fois par action de la chaleur. En employant la notation classique on écrit :



[Les chaleurs de réaction ont été calculées à partir des données relevées dans une étude critique de Karasch (33)]. L'existence du carbonyle XII permet d'introduire dès le début une distinction entre les molécules qui vont se déshydrater et celles qui vont se scinder. Au cours de la déshydratation le carbonyle XII retourne à l'état de carbonyle XVII. La déshydratation et la chute d'énergie du CO sont deux phénomènes corrélatifs. Cela est vrai aussi au point de vue purement chimique : chaque formation de dérivé caractéristique, c'est-à-dire le retour du carbone du CO à l'état aldéhydique, est accompagnée d'une déshydratation, au moins partielle, du reste de la molécule. Au cours de la scission, le CO XII reste à l'état de CO XII. A la fin de la scission, on aurait

donc au moins une molécule d'éthanal avec CO XII. Elle retournerait immédiatement à l'état fondamental des aldéhydes avec perte d'énergie. Un début d'expérience exécuté au laboratoire de M. Andubert indique que, effectivement, la décomposition thermique² de l'aldol est accompagnée d'un dégagement de photons ultraviolets. On retrouve le $h\nu$ absorbé au cours de l'aldolisation. La décomposition thermique de la vapeur d'aldol doit donc s'écrire :

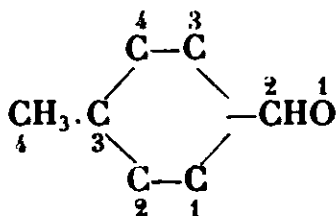


En dernière analyse, c'est le carbone porteur de l'OH qui intervient dans les deux réactions : il y a corrélation entre l'état éner-

gétique du groupe $\overset{3}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}$ et l'état énergétique du CO. Suivant l'état OH du CO, c'est l'une ou l'autre des deux liaisons qui est rompue.

Condensation de l'aldol sur lui-même.

Normalement c'est le carbone en α des aldéhydes qui se prête à l'aldolisation. Tel n'est pas le cas pour l'aldol. C'est le C_4 de l'aldol qui possède les propriétés du C_2 des aldéhydes. Würtz (34) avait déjà admis que le dialdane se forme par condensation du CO avec le C_4 . La règle d'aldolisation de Lieben n'est pas d'accord avec cette réaction. La preuve expérimentale de la justesse des vues de Würtz a été fournie par Raper (35). Il a oxydé le dialdane ; en réduisant l'acide dialdanique ainsi obtenu par IH et le phosphore rouge, il a préparé l'acide en C_8 normal. Plus récemment Bernhauer et Irrgang (36) ont observé qu'en condensant l'aldol à chaud par la diéthylamine on obtient l'aldéhyde dihydro-*p*-toluique :



Ici la règle d'aldolisation de Lieben est respectée, mais le C_4 de l'une des molécules d'aldol a réagi avec le C_3 de l'autre. En somme, la mobilité de l'hydrogène en γ de l'aldol est comparable à celle de l'hydrogène en α des aldéhydes.

Résumé.

La formule de constitution de l'aldol est une première approximation d'une structure qui diffère nettement par certains points de

celle des aldéhydes et de celle des alcools secondaires. Le carbonyle de l'aldol en particulier a une structure différente de celle du carbonyle aldéhydique, quel que soit son état d'activation. L'existence d'un CO XII à une extrémité de la molécule entraîne l'existence de particularités de structure sur le reste de la molécule; l'état des carbones C_3 et C_4 diffère de celui des mêmes carbones pris sur le butanal et le butanol-2. Ces particularités se traduisent en chimie par la simultanéité de la déshydratation et de la scission, ensuite par les condensations inattendues par le C_4 .

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude de l'action des chlorures d'acide $POCl_3$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 a montré que le premier est un agent d'aldolisation; le second aldolise et trimérise l'aldéhyde; le troisième agit comme chlorurant. En cherchant à caractériser les fonctions CO et OH des aldols, j'ai pu constater trois faits principaux: 1° Le carbonyle forme des dérivés caractéristiques; 2° L'hydroxyle seul ne forme pas de dérivés; la molécule d'aldol se déshydrate. Si elle est complètement substituée en α , elle se scinde en deux molécules d'aldéhyde; 3° Toutes les manipulations chimiques sur l'aldol conduisent facilement à des produits supérieurs de condensation. Les trois propriétés fondamentales de ce corps sont donc: déshydratation, scission et condensation.

Ces trois propriétés n'apparaissent pas *a priori* sur la formule de constitution de l'aldol. J'ai essayé de pénétrer la structure de la molécule en étudiant les spectres ultraviolet, infrarouge et Raman. Sur la base de ces spectres et en prenant comme termes de comparaison le butanal et le butanol-2, il se trouve que le carbonyle aldolique diffère du carbonyle aldéhydique par son niveau énergétique: j'ai marqué cette différence en désignant le carbonyle aldolique par le symbole CO XII. Je n'ai pas pu entreprendre une étude sur les autres couples d'atomes de l'aldol. Mais l'existence du CO XII entraîne l'existence d'autres particularités sur le reste de la molécule. C'est la chimie qui nous indique où il faut les localiser: les carbones C_3 et C_4 ont une structure spéciale qui mériterait un examen plus approfondi.

Dans ce travail, j'ai été obligé d'abandonner la rigidité du cadre classique de la chimie organique: on admet que le carbonyle est identique à lui-même dans tous les composés qui le contiennent. J'ai été conduit à penser qu'il y a au moins deux formes du carbonyle. Elles diffèrent par leur énergie de vibration et par leur énergie électronique. Elles ne diffèrent pas par leurs propriétés chimiques. Mais le reste de la molécule acquiert des propriétés spéciales. Le CO XVII se trouve normalement dans les aldéhydes et les cétones; le CO XII dans les aldols, les sucres et en petite proportion dans les aldéhydes. Il est à remarquer que le CO XII n'apparaît normalement que dans des composés à une ou plusieurs

fonctions OH. C'est l'introduction de la deuxième fonction qui fait apparaître le carbonyle dans un état qui n'existe qu'en de faibles proportions dans le carbonyle fixé sur une chaîne carbure d'hydrogène. Il faut se demander si le carbonyle seul a la propriété d'exister à deux états énergétiques différents et s'il n'y a pas d'autres groupes fonctionnels qui changeraient d'état énergétique à la suite de l'introduction dans la molécule d'une ou plusieurs autres fonctions.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. BACKÈS, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, 200, 1669.
- (2) M. BACKÈS, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, 207, 74.
- (3) J. DUCLAUX et JEANTET, *J. de Phys. et Radiam.*, 1921, 2, 347.
- (4) GRÉDY et PIAUX, *C. R. Ac. Sc.*, 1934, 198, 1235.
- (5) WIEMANN, *C. R., Ac. Sc.*, 1936, 203, 789.
- (6) HILBERT, WULF, HENDRICKS et LIDDEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 59, 548.
- (7) HELFERICH, *Ber.*, 1919, 52, 1800.
- (8) M. BERGMANN, KANN, *Lieb. Ann.*, 1924, 438, 278.
- (9) M. BERGMANN, A. MIKLEY et E. V. LIPPMANN, *Ber.*, 1929, 62, 1467.
- (10) IRVINE, THOMSON et GARRAT, *J. Chem. Soc.*, 1913, 103. 288.
- (11) LOREY DE BRUYN et V. LEENT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1895, 14, 134.
- (12) VOTOCEK et VALENTIN, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1934, 6, 77.
- (13) DERRICK et BISSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2478.
- (14) BERMEJO et GOMEZ, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1929, 27, 798.
- (15) FRANKE, KOHN et ZWIANER, *Monatsh. Chem.*, 1906, 27, 1118.
- (16) ABRLMANN, *Ber.*, 1909, 42, 2500.
- (17) SMITH, WODE, et WIDHE, *Z. physiol. Chem.*, 1927, 130, 154.
- (18) KRASSUSKI, *C. R. Ac. Sc.*, 1908, 146, 236.
- (19) PLISSOW, *Zentral-Blatt*, 1930, 1, 2867.
- (20) G. ALLARD *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 194, 1495.
- (21) M^{re} RAMART, *Traité de chimie organique de Grignard*, t. IV, p. 59.
- (22) A. WÜRTZ, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1872, 17, 436.
- (23) A. LIEBEN, *Monatsh. Chem.*, 1901, 22, 289 (mémoire collectif).
- (24) A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, 41, 788.
- (25) BODENDORP, KORALEWSKI, *Arch. Pharm.*, 1933, 271, 101.
- (26) ARNDT, EISTERT, *Ber.*, 1936, 59, 2381.
- (27) ARNDT, EISTERT, *Z. physik. Chem.*, 1936, B 31, 125.
- (28) BÄCKSTRÖM, *Z. physik. Chem.*, 1934, B 25, 106.
- (29) HIRSCHBERG, FARKAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2453.
- (30) V. HENRI, *C. R. Ac. Sc.* 1934, 199, 849.
- (31) EASTWOOD et SNOW, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, 149, 434.
- (32) LECOMTE, *Traité de chimie organique de Grignard*, t. IV, p. 143.
- (33) KARASCH, *Bur. of Stand. J. Res.*, 1929, 2, 359.
- (34) A. WÜRTZ, *C. R. Ac. Sc.*, 1881, 92, 1371.
- (35) RAPER, *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, 1831.
- (36) BERNHAUER, IRRGANO, *Lieb. Ann.*, 1937, 525, 43.
- (37) V. GRIGNARD et FLUCHAIRE, *Ann. Chim.*, (10), 1928, 8, 5.

N° 27. — Contribution à l'étude des hétéropolyacides tungstiques. — I. Discussions sur l'acidité maxima de certains d'entre eux; par M. Pierre SOUCHAY.

(18.9.41)

Dans ce mémoire sont discutés les divers cas où l'on avait été conduit à attribuer aux hétéropolyacides tungstiques une acidité supérieure à leur acidité courante.

On s'est attaché à prouver que ces divers exemples ne sont qu'apparents, et qu'en réalité l'acide silicododéc tungstique est toujours tétracide, et les acides phosphododéca et phospholutéo-tungstiques sont toujours triacides.

INTRODUCTION

Les anions de hétéropolyacides complexes tungstiques (et molybdiques), constituent, certes, une des plus intéressantes familles d'anions complexes: leur grand nombre n'exclut pas l'homogénéité de ce groupe, qui se distingue en outre par une grande stabilité, et par des propriétés particulières aux acides qui en dérivent, propriétés qu'il n'est pas dans notre intention de rappeler, mais pour l'examen desquelles le lecteur pourra se reporter aux ouvrages usuels, ou à certains mémoires généraux, en particulier ceux de Rosenheim et ses collaborateurs: (1, 3, 4) citons cependant les combinaisons de ces acides avec l'éther, la formation de composés insolubles avec les alcaloïdes et la plupart des bases organiques, l'obtention de sels bien cristallisés et présentant souvent le pouvoir rotatoire à l'état solide.

Au début de ce travail, nous nous limiterons à l'étude des acides silico et phosphotungstiques: nous avons choisi à dessein les premiers, parce qu'on peut les considérer comme parmi les plus stables de ces polyacides, et les seconds parce qu'ils présentent une grande variété, et que, nos connaissances relatives à cette catégorie sont basées sur un certain nombre de faits contradictoires, si bien qu'il paraît souhaitable d'y apporter quelques éclaircissements.

La série la plus stable, dans la catégorie du silicium est celle correspondant à l'acide $\text{SiO}_2.12\text{WO}_3.n\text{H}_2\text{O}$ (*); au phosphore correspondent les séries $1/2 \text{P}_2\text{O}_5.12 \text{WO}_3.n\text{H}_2\text{O}$ et $1/2 \text{P}_2\text{O}_5.3\text{WO}_3.n\text{H}_2\text{O}$ (série lutéo); pour la clarté de notre exposé, nous désignerons ces séries par le rapport du nombre de molécules WO_3 au nombre d'atomes centraux: ainsi la série lutéo sera dénommée: série 9.

En milieu alcalin concentré, il y a hydrolyse de l'anion complexe et formation de tungstate et de phosphate (ou de silice); en milieu dilué, l'hydrolyse est partielle: il y a formation de tungstate (de métatungstate suivant certains auteurs), et de sels de séries moins riches en WO_3 : les séries 12 donnent naissance aux séries 11

(*) Pour le moment, nous nous servons de ces formules, qui ne préjugent en rien de la structure qu'on doit attribuer aux acides complexes.

(phosphotungstique) ou 10 (silicotungstique); la série 9 conduit à la série 8 1/2; nous étudierons en détail les conditions d'hydrolyse dans un mémoire ultérieur; retenons pour l'instant que les sels de ces séries issues des précédentes au moyen de procédés d'hydrolyse, manifestent une haute basicité: 5 pour la série 8 1/2; 7 ou 8 pour les séries 10 et 11.

Les carences qui ont obscurci nos connaissances dans ce domaine sont presque exclusivement analytiques: elles sont de 2 sortes:

1^o Elles peuvent être dues à la défectuosité de la méthode utilisée: tous les mémoires relatifs aux silicotungstates insistent sur la difficulté de doser environ 2 0/0 de SiO_2 (ce qui est l'ordre de grandeur de leur teneur moyenne) dans de tels complexes. De même Wu a étudié les causes d'erreurs dans le dosage de P_2O_5 et indique une méthode permettant d'y remédier; pour une bibliographie de ces dosages spéciaux, on se reportera aux mémoires de Rosenheim-Jaenicke (2) et de Wu (17).

2^o Elles sont très souvent dues à la difficulté d'obtenir les substances à un degré de pureté parfait: si l'on songe à leur faible teneur en SiO_2 ou P_2O_5 , on remarquera qu'il suffit d'un faible excès de silice ou de phosphates ayant servi à leur préparation, pour les faire ranger dans une série à laquelle elles n'appartiennent pas en réalité. Par exemple, la plupart des travaux anciens traitant des acides phosphotungstiques tendaient à faire entrer bon nombre d'entre eux dans des séries plus riches en P_2O_5 que celles auxquelles ils appartiennent réellement: les exemples abondent, et nous en reparlerons par ailleurs; il en résulte une grande confusion, et un nombre imposant de soi disant espèces chimiques n'ont pu être reproduites, et pour cause (*).

Il était indispensable, alors, de trouver une méthode plus rapide et plus sûre que les méthodes usuelles, et qui nous permettrait de mener à bien la tâche que nous nous sommes proposé dans ce premier mémoire: à savoir quelle est la véritable acidité des hétéropolyacides en question?

Exposé et discussion des recherches antérieures.

C'est en 1908 que Miolati (10) propose une constitution basée sur la théorie de Werner, d'après laquelle les acides (12) complexes s'écriraient:



ce qui conduit à leur attribuer un nombre élevé d'hydrogènes acides (8 ou 7). Il semblerait que des sels correspondant à cette acidité élevée aient été obtenus dans des conditions spéciales.

(*) Très caractéristique, également, est le cas de l'acide borotungstique hexagonal: par suite d'un mauvais dosage de B_2O_3 , Klein l'avait rangé dans la série 7; à la suite d'analyses soignées, Copaux l'avait classé dans la série 14, mais les travaux ultérieurs de Rosenheim lui attribuèrent une formule en 12WO_3 , en faisant un isomère de l'acide borotungstique ordinaire.

Néanmoins Copaux, a montré par des mesures calorimétriques que la « neutralisation », de ces acides par une quantité de base correspondant à leur acidité supérieure est en réalité une décomposition. Il préfère adopter la représentation suivante :



qui attribue des caractères spéciaux à la fonction supplémentaire H_4 , caractères plus proches de la fonction alcoolique des acides alcool organiques, dit-il, que d'une véritable acidité. Wyruboff (7) partage également ce point de vue, alors que Rosenheim adopte la conception de Miolati, et crée une systématique des hétéropolyacides complexes.

D'après Miolati-Rosenheim, donc, le silicotungstate tétrapotassique, qu'ils écrivent $[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_7)_4]\text{H}_4\text{K}_4, x\text{H}_2\text{O}$ serait un sel acide, or, Marignac (5) a montré qu'à 100° il ne conserve que 1 molécule d'eau (*), tout en gardant ses propriétés, ce qui serait peu compatible avec une formule de constitution renfermant 4 H; un fait analogue se produit pour un des sels de rubidium préparés par Wyruboff (7). Peu d'auteurs ont insisté sur ces cas gênants pour la théorie en question; encore plus démonstratifs sont, à cet égard, les travaux d'E. et M. Kahane (15, 16), qui ont obtenu des silico et phosphotungstates anhydres, à partir de nombreuses bases organiques respectivement à 4 et 3 molécules de base, répondant, par conséquent, non pas à la formule $[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_7)_4]\text{H}_4\text{M}_4$, ou si l'on préfère, $\text{SiO}_3,12\text{WO}_3,2\text{H}_2\text{O},2\text{M}_2\text{O}$, de sels acides d'un octoacide, mais bien à la formule $\text{SiO}_3,12\text{WO}_3,2\text{M}_2\text{O}$ de sels neutres d'un tétracide, et ceci sans ambiguïté.

Certains auteurs, peu désireux de rompre avec la théorie de Miolati-Rosenheim, qu'ils trouvaient, sinon absolument exacte, du moins assez commode, ont alors admis l'existence d'un anion silico (ou phospho) tungstique octo (ou hepta) valent, et celle d'un anion tétra (ou tri) valent. D'après North et Beal (9), ces 2 formes existeraient à l'état d'équilibre en solution, et, suivant les conditions opératoires, donneraient l'une ou l'autre des catégories de sels. Récemment, Reisenfeld et Tobiank (14) qui ont donné des schémas représentatifs de la constitution des anions complexes, à l'aide d'associations de groupements tétraédriques ou octaédriques mettant en commun des atomes d'oxygène, ont également tenu compte de ces 2 possibilités. Les sels tétrabasiques seraient représentés par $[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]\text{M}_4$, les sels octobasiques par $[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_7)_3]\text{M}_6$: dans le 1^{er} cas, les groupes W_3O_{10} se rangent autour d'un tétraèdre central; dans le 2^e cas, les W_3O_7 se placent autour d'un octaèdre. Ainsi que le font remarquer E. et M. Kahane, l'hypothèse de l'existence de deux ou plusieurs anions ne résoud pas le problème, et appelle l'édification d'une théorie valable pour ces deux (ou diverses) classes de composés.

Beaucoup de travaux récents tendent à conclure à l'acidité plus faible des acides étudiés: tels les travaux théoriques de

(*) Il le représente alors par : $\text{SiO}_3,12\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}$.

Pauling (12), et les examens de structure aux rayons X de Keggin (13).

Ainsi, il est maintenant avéré que l'acide 12 silicotungstique est ordinairement tétra, et que les acides 12 et 9 phosphotungstiques sont usuellement triacides. Néanmoins, les partisans de la théorie de Miolati peuvent avancer un certain nombre d'exemples tendant à leur attribuer des acidités supplémentaires. Il paraît donc intéressant d'éclaircir la nature de ces acidités quelque peu mystérieuses, et avant tout, d'examiner si elles existent réellement : la question est d'importance, car, l'application de la théorie de Werner aux hétéropolyacides sur laquelle beaucoup d'auteurs, Rosenheim entre autres, avaient fondé une systématique de cette classe de complexes, se trouve remise en jeu.

Nous allons examiner en particulier chacun de ces exemples, et nous chercherons ce que l'on doit en penser, quant à l'exactitude des faits observés, ou aux conclusions qu'on a cru devoir en tirer.

Principe de la méthode d'analyse utilisée. Dispositif expérimental.

Nous avons insisté ci-dessus, sur la difficulté, et peut-être même l'impossibilité dans certains cas d'aboutir à des résultats exacts d'analyse. Choisissons un exemple concret : nous avons préparé le sel $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ par action de silice gélatineuse sur un tungstate en milieu acide ; malgré des recristallisations soignées, il est très difficile de séparer entièrement la silice en excès. L'analyse donnera ainsi une teneur trop élevée en SiO_2 , qui risque de faire ranger le sel dans une série telle que la série 10, à laquelle il n'appartient pas (*). Supposons maintenant que nous puissions trouver un réactif précipitant, qui donne avec la série 12 et la série 10 des combinaisons entièrement différentes, nous aurons alors un moyen de distinguer, par le choix d'une méthode appropriée à quelle espèce chimique nous avons affaire.

La combinaison adoptée est le sel d'argent et de pyridine, et la méthode utilisée est la méthode de pesée à température variable. Les sels mixtes d'argent et de pyridine se distinguent par des courbes de départ de pyridine totalement différentes, suivant la série à laquelle appartient le sel : il est évident qu'ainsi, de faibles quantités d'impuretés SiO_2 qui pouvaient influencer nettement l'analyse chimique, n'auront ici qu'une action négligeable sur les courbes de départ de pyridine. C'est, pensons-nous, un bon exemple où la méthode de M. Guichard peut donner des renseignements rapides et précis.

L'appareillage est suffisamment classique pour que nous n'insistions pas : la substance est placée à l'intérieur du four, dans une nacelle qui est attachée à l'un des plateaux d'une balance ; le poids moléculaire du complexe étant élevé, il faut en prendre une

(*) Notons également que, malgré des extractions répétées à l'éther, il est difficile de débarrasser l'acide silicotungstique d'un léger excès de silice colloïdale : nous en verrons plus loin des conséquences.

quantité notable, soit 1 g, pour avoir une perte de poids (due au départ de pyridine) assez élevée. La température (nous ne chauffons jamais au-dessus de 580°) est lue à l'aide d'un thermomètre en quartz dont nous avons préalablement vérifié la graduation. L'ascension linéaire de température doit être assez rapide (durée totale de l'expérience de l'ordre de 1 h. 1/2 à 2 heures), car, à la longue, il y aurait décomposition. Elle est obtenue par un régulateur placé dans un four auxiliaire. L'ascension linéaire du mercure dans le régulateur est réalisée par une tige métallique, qui s'élève proportionnellement au temps. Pour plus de détail, se reporter aux mémoires de M. Guichard (par exemple [24]).

Nous allons maintenant étudier ces complexes d'argenti-pyridine, qui nous seront si utiles pour mener à bien nos recherches.

Etude des complexes d'argenti-pyridine.

Préparation. — Dissoudre 3 g de nitrate d'argent dans un peu d'eau; ajouter 20 cm³ de pyridine; s'il se produit un précipité cristallin en longues aiguilles (de nitrate d'argent pyridiné) on rajoutera suffisamment de pyridine pour le redissoudre. Verser ensuite, en remuant, et par petites portions, la solution aqueuse concentrée de tungstate complexe (correspondant environ à 4 g de complexe). Si ce dernier était peu soluble dans l'eau froide, on le dissoudrait dans l'eau chaude; on refroidit ensuite rapidement et verse dans la solution de pyridine et nitrate d'argent, avant qu'il n'ait eu le temps de recristalliser. Il est préférable d'opérer en liqueur suffisamment concentrée, car si la pyridine se trouvait trop diluée, il pourrait précipiter de petites quantités de nitrate d'argenti-pyridine. Il est également indiqué d'opérer à froid, surtout pour certains anions facilement hydrolysables (anion phospho 12 tungstique), sans quoi la pyridine produirait une hydrolyse suffisamment rapide pour altérer les résultats; à froid, au contraire, la constance des résultats prouve que le complexe d'argenti-pyridine, extrêmement peu soluble, a précipité avant que l'hydrolyse ait pu altérer l'anion complexe, dans le cas où il est hydrolysable en milieu pyridiné.

Le précipité obtenu, plus ou moins facilement filtrable selon la nature de l'anion précipitant, est essoré énergiquement, lavé avec un peu d'eau, puis à l'alcool. On le sèche à 110° à l'étuve dans un verre de montre, mais jamais sur du papier filtre (ceci est vrai également pour les complexes mercuriels dont il sera question ultérieurement), à cause de son action réductrice sur le cation du sel.

Les tungstates simples et paratungstates, à moins de se trouver en solutions très concentrées, ne donnent, dans ces conditions, aucun précipité.

Analyse. — Dans les conditions où on les sèche, ces complexes argentiques ne contiennent pas d'eau. La perte de poids par chauffage donnera donc la teneur en pyridine.

Le dosage d'argent se fait sur le résidu de la calcination; ce résidu est chauffé avec de l'acide sulfurique, d'abord à douce

température, qu'on augmente peu à peu jusqu'au rouge naissant : dans ces conditions il se forme SO_4Ag_2 , à condition de ne pas élever la température au delà : l'augmentation de poids correspond à 1 SO_3 pour 1 Ag_2O contenu dans le complexe. Cette méthode est assez délicate parce qu'il faut chauffer suffisamment pour éliminer l'excès d'acide sulfurique, mais pas trop afin de ne pas décomposer SO_4Ag_2 . Nous n'avons pu trouver de meilleur procédé : le complexe est si peu soluble qu'on ne peut songer à doser l'argent en le décomposant par l'acide chlorhydrique comme cela se pratique pour les sels simples d'argent (*).

Il faut également observer la précaution suivante. Par calcination d'une quantité assez grande de matière (on est obligé d'en prendre environ 3-4 g pour effectuer un dosage précis d'argent) la pyridine réduit le composé tungstique en donnant des oxydes inférieurs (surtout dans les complexes phosphotungstiques). Si on traite le résidu obtenu par l'acide sulfurique, on a un gain souvent bien supérieur à ce qui correspondrait à Ag seul. Avant d'opérer le traitement sulfurique, il est nécessaire de calciner le résidu aussi longtemps qu'il gardera une teinte verdâtre, et jusqu'à obtenir une teinte jaune brun ou brun clair.

* * *

1° *Silico 12 tungstate d'argent octopyridiné*
 $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 2\text{Ag}_2\text{O}, 8 \text{ Py}$ (**).

Le sel précipité à froid est légèrement jaunâtre, il blanchit par séchage sans s'altérer. Le départ de pyridine commence vers 170°; vers 300°, il a perdu 6 mol. de pyridine. A partir de 450°, s'effectue le départ des 2 autres (tableau VI). Nous verrons que pour le sel simple de pyridine : $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 2\text{H}_2\text{O}, 4 \text{ Py}$, le départ de pyridine a lieu vers la même température. Nous avons pensé qu'ici, par analogie, les 2 dernières molécules de pyridine étaient salifiées, ce qui conduisait à une formule telle que :

$\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, (2 \text{ Ag}_2\text{O} \ 6 \text{ Py}) \ \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Py}$: la perte de poids (due au départ de pyridine et d'eau) au-dessus de 420° serait 4,44 0/0, alors que dans le premier cas, elle ne serait que de 4 0/0 (soit 40 mg par gramme de complexe). Nous avons cru d'abord que la deuxième hypothèse était correcte : nous obtenions en effet une perte de 4,5-4,6 0/0 au-dessus de 420°, mais en poursuivant le chauffage, la perte diminue et se fixe à 4-4,1 0/0; en réalité, il s'est passé le fait suivant : à la température élevée à laquelle s'effectue le dernier départ de pyridine, celle-ci réduit les molécules

(*) En le traitant plusieurs fois successivement par l'ammoniaque et l'acide nitrique, on arrive à le dissoudre; nous avons pensé alors à traiter la solution obtenue par l'iodure de potassium pour doser Ag à l'état d'iodure; mais le précipité d'Ag renferme de telles surcharges de sels d'argent de l'anion complexe (et peut-être aussi du sel de pyridine correspondant au même anion) que cette tentative n'a pas eu de suite.

(**) Py désigne la pyridine.

WO_3 constituant l'anion complexe (ce qui se traduit par la coloration verdâtre du résidu) d'où perte de poids trop forte; en prolongeant le chauffage, l'oxygène de l'air réoxyde les oxydes inférieurs, et la perte atteint sa valeur normale.

Les résultats obtenus ne permettent aucune équivoque, mais il va sans dire que la différence des pertes dans ces deux hypothèses, se traduisant par 4 mg pour 1 g de substance, les expériences doivent s'effectuer sur des quantités de l'ordre de 2 g avec tout le soin que permet l'utilisation de la méthode, et sur un produit bien exempt de sel simple de pyridine: pour cela, on délaye le complexe dans de la pyridine tiède, qui dissout les traces de silico 12 tungstate de pyridine qui ont pu se former simultanément, et l'on sèche à 100° .

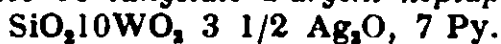
Traité par l'acide nitrique étendu et chaud, le sel complexe donne un résidu blanc qui est du silicotungstate de pyridine, tandis que l'argent passe en grande partie en solution et cristallise par refroidissement à l'état de silico 12 tungstate.

Qu'on parte d'acide libre, ou de ses sels pour obtenir le sel d'argentipyridine, celui-ci présente toujours les mêmes caractères. On pourra donc affirmer que si une liqueur donne naissance par action de nitrate d'argent et de pyridine, à un complexe présentant la même courbe thermique, les ions silicotungstiques contenus dans cette liqueur sont en grande majorité, sinon en totalité, des ions silico 12 tungstiques.

Nous sous-entendrons la même conclusion en ce qui regarde les complexes suivants:

* * *

2° *Silico 10 tungstate d'argent heptapyridiné*



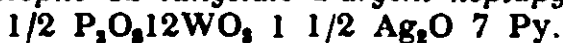
On l'obtient de la même façon, mais en partant du silico 10 tungstate de potassium, peu soluble dans l'eau froide: on fait donc dissoudre à chaud, on laisse tiédir la solution avant d'effectuer la précipitation.

Le précipité est blanc, moins aisément filtrable que le précédent; par dessiccation prolongée il brunit: il est bon alors d'arrêter l'opération.

La courbe de départ de pyridine (TABLEAU I), est entièrement différente de celle du complexe précédent: la figure nous dispense de commentaires. Nous voyons déjà quel parti on peut en tirer pour l'identification d'un anion silicotungstique.

* * *

3° *Phospho 12 tungstate d'argent heptapyridiné*



Précipité crème, s'altère par chauffage prolongé à 110° . il est nécessaire d'employer à sa préparation, qui s'effectue à partir

d'acide phospho 12 tungstique, un assez grand excès de nitrate d'argent, sans quoi la préparation serait souillée d'une quantité notable de sel simple de pyridine : $1/2 P_2O_5$, $12WO_3$, $1\ 1/2 H_2O$, 3 Py (jusqu'à 8-10 0/0). Jusqu'à 400° , il y a départ de 6 mol. de pyridine, et au-dessus de 420° , départ de 1 mol. Les paliers sont moins nets que pour le sillcotungstate (TABLEAU VII). Il est nécessaire que la préparation ne renferme pas de sel de pyridine, car la quantité de pyridine se dégageant au-dessus de 420° se trouverait très augmentée.

La teneur en Ag donnée par l'analyse, est assez éloignée de la teneur calculée, le fait qu'elle soit un peu supérieure permet de penser que le précipité renferme une faible proportion du composé suivant, par suite d'hydrolyse de l'anion. Ce qui nous intéressera par la suite, c'est l'existence d'un départ de pyridine au-dessus de 400° .

* * *

4° *Phospho 11 tungstate d'argent nonapyridiné*
 $1/2 P_2O_5$, $11WO_3$, $3\ 1/2 Ag_2O$, 9 Py.

On part du sel de potassium pour sa préparation; la poudre blanche brunit par dessiccation prolongée.

On trouve les mêmes relations entre sa courbe thermique et celle du précédent, qu'entre les courbes des silico 12 et 10 tungstates d'argent pyridinés (TABLEAU VIII).

* * *

5° *Phospho 9 tungstate d'argent pyridiné.*

On part du sel d'ammonium, préparé par la méthode de Wu. Le premier départ de pyridine, qui a lieu avant 400° , varie avec l'échantillon, probablement parce qu'après dessiccation à 110° , la teneur en pyridine varie suivant certaines circonstances, en particulier le temps de chauffe. C'est pourquoi nous ne donnons ici aucune formule, nous proposant d'étudier ce composé plus en détail. Pour les besoins de l'étude actuelle, enregistrons qu'il existe, c'est là l'important, un second départ de pyridine, au-dessus de 440° , se chiffrant à 3,50 0/0.

TABLEAU XII.

* * *

6° *Phospho 8 1/2 tungstate d'argent pentapyridiné*
 $1/2 P_2O_5$, $8\ 1/2 WO_3$, $2\ 1/2 Ag_2O$, 5 Py.

Préparé à partir du sel de potassium. Contrairement au précédent, le chauffage ne donne lieu à aucun départ de pyridine au-dessus de 400° .

TABLEAU X.

Tous ces complexes sont pratiquement inaltérables à la lumière; cependant, le phospho 9 tungstate devient superficiellement grisâtre par exposition prolongée.

Conclusion. — Aux anions des séries 12,9 correspondent des sels d'argentipyridine qui, par chauffage au-dessus de 420° , donnent lieu à un départ de pyridine; aux anions des séries dérivant des précédentes par hydrolyse, correspondent des sels d'argentipyridine ne présentant pas cette particularité. A 420° , toutes les molécules de pyridine de ces derniers sont pratiquement éliminées.

Résultats d'analyses.

Perte totale en pyridine pour 1 g de substance séchée à 110°	$\left\{ \begin{array}{l} 160 \text{ mg pour le silico 12 tungstate (calculé: 160).} \\ 146 \text{ mg pour le silico 10 tungstate (calculé: 147).} \\ 144 \text{ mg pour le phospho 12 tungstate (calculé: 147)} \\ 174 \text{ mg pour le phospho 11 tungstate (calculé: 171).} \\ 129 \text{ mg pour le phospho 8 } 1/2 \text{ tungstate (calculé: 130).} \end{array} \right.$
Le produit calciné, traité par SO_3H_2 pour dosage de l'argent, a donné une augmentation de poids 0/0	$\left\{ \begin{array}{l} 4,90 \text{ 0/0 pour le silico 12 tungstate (calculé: 4,83).} \\ 8,70 \text{ 0/0 pour le silico 10 tungstate (calculé: 8,77).} \\ 3,91 \text{ 0/0 pour le phospho 12 tungstate (calculé: 3,74).} \\ 8,15 \text{ 0/0 pour le phospho 11 tungstate (calculé: 8,15).} \\ 8 \text{ 0/0 pour le phospho 8 } 1/2 \text{ tungstate (calculé: 7,62).} \end{array} \right.$

Nantis de ce procédé d'investigation, nous allons examiner individuellement les différents cas où l'on pouvait supposer l'existence d'une acidité supérieure à 4 dans la série silico 12 tungstique, et d'une acidité supérieure à 3 dans les séries 12 ou 9 phosphotungstiques.

Nous nous attacherons à montrer que les cas observés n'étaient qu'apparents: ils provenaient soit de la mauvaise interprétation des résultats d'analyses, soit de la formation de composés appartenant aux séries dérivant des précédentes par hydrolyse, dont l'acidité est plus élevée, et que les difficultés d'analyses ont fait ranger dans les séries précédentes.

Par hydrolyse ménagée:

la série silico 12 tungstique (*) (tétrabasique) conduit à la série 10 (hepta ou octobasique);

la série phospho 12 tungstique (tribasique) conduit à la série 11 (heptabasique);

la série phospho 9 tungstique (tribasique) conduit à la série 8 1/2 (pentabasique).

SÉRIE SILICO 12 TUNGSTIQUE.

Sel de potassium.

Marignac est le premier à avoir étudié les hétéropolyacides de façon systématique, dans un très beau mémoire publié en 1864 (5),

(*) L'acide silico-tungstique possède un isomère, dénommé couramment « acide tungstosilicique », donnant des sels différents, et moins stables que ceux du premier. Par hydrolyse, les 2 isomères semblent donner naissance à la même série à 10 WO° .

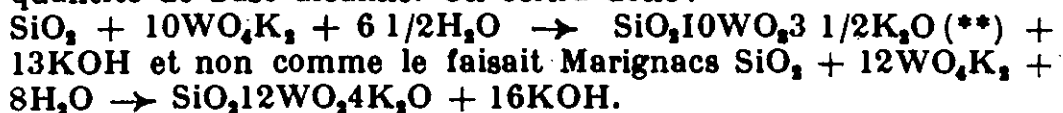
et qui, de nos jours encore, reste à la base de nos connaissances sur les silicotungstates. Ce savant prétend avoir préparé le sel octopotassique : $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 4\text{K}_2\text{O}, 14\text{H}_2\text{O}$, en croûtes cristallines de système peu déterminé, en faisant bouillir un mélange de silice et d'une solution de tungstate de potassium. Ce sel, traité par l'acide chlorhydrique, donnerait naissance au sel tétrapotassique, que nous avons pu d'ailleurs obtenir directement en acidulant suffisamment par HCl , pendant l'ébullition de la liqueur de tungstate de potassium tenant en suspension la silice (*), et que Marignac considère comme un sel acide.

Inversement, en traitant une solution de silico 12 tungstate tétrapotassique, par du carbonate de potassium, Kehrman (8) obtint un précipité blanc analogue au sel octopotassique de Marignac, mais que des analyses soignées ont montré être un silico 10 tungstate heptapotassique.

Pour prouver combien sont délicates ces analyses et leur interprétation, voici un tableau des résultats, assez explicatif :

	Marignac	North et Beal	Rosenheim-Jaenicke	Calculé pour $\text{SiO}_2, 12\text{WO}_3, 4\text{K}_2\text{O}, 14\text{H}_2\text{O}$	Calculé pour $\text{SiO}_2, 10\text{WO}_3, 8\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}, 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
SiO_2 ..	1,55 à 1,90	1,86- 1,80	2,08	1,73	2,06
WO_3 ..	79,50 à 80,18	80,79-80,38	79,71	80,18	79,53
K_2O ..	10,83 à 11,40	10,85-10,91	11,41	10,83	11,29
H_2O ..	7,26 à 7,65	7,10- 6,91	7,27	7,26	7,11

Il y a donc eu, en milieu alcalin, scission de l'anion silico 12 tungstique, avec formation de silico 10 tungstate, et de tungstate alcalin, ce qui explique que Marignac ait obtenu ce silico 10 tungstate, car l'action de SiO_2 sur le tungstate alcalin, libère une grande quantité de base alcaline. On écrira donc :



Nous avons d'ailleurs vérifié que le sel d'argentipyridine, obtenu à partir du sel de Marignac, présentait les mêmes caractères thermiques que celui obtenu à partir du sel de Kehrman.

L'alcalinité d'une solution d'acétate de potassium est également suffisante pour produire une scission de l'anion silico 12 tungstique, car Rosenheim, Brauer et Materne (4), traitant l'acide silico-tungstique par une solution d'acétate de potassium (ou de baryum) en excès, obtiennent les silico 10 tungstates correspondants.

Cette question semblait donc résolue, lorsqu'en 1924, North et Beal (3) soutinrent qu'il était possible de préparer le sel octopotassique, en saturant une solution d'acide silico 12 tungstique, par la quantité calculée de carbonate de potassium, et faisant recristalliser deux fois.

(*) Comme il s'est formé du KCl dans cette opération et que le silico 12 tungstate tétrapotassique est peu soluble dans les solutions de KCl , il se dépose facilement par refroidissement, en fines aiguilles constituées par des prismes hexagonaux terminés par des pyramides hexagonales.

(**) En réalité, Marignac prenait du paratungstate, qui libère moins de base alcaline.

Nous avons opéré de la façon indiquée par ces auteurs : lors de l'évaporation de la solution censée contenir le sel désiré, nous avons recueilli les premières portions qui, traitées par le nitrate d'argent et la pyridine, nous ont donné un complexe dont la courbe thermique (tableau II) rappelle tout à fait un sel de la série 10. Par contre, les dernières portions, traitées dans les mêmes conditions, se sont avérées comme étant de la série 12.

Conclusion : les auteurs ont obtenu en réalité un mélange de silico 12 tungstate tétrapotassique (qui est donc un sel neutre et non un sel acide) et de silico 10 tungstate heptapotassique, probablement parce que la quantité de Co_2K_2 ajoutée, en voulant faire le sel « neutre » octobasique, était insuffisante pour produire la transformation complète en silico 10 tungstate.

Sel d'ammonium.

Marignac, en opérant dans les mêmes conditions que précédemment (mais en remplaçant le tungstate de potassium par le sel d'ammonium), obtint le silico 10 tungstate octoammoniacal (*). En faisant bouillir suffisamment sa solution, il obtint un sel non cristallisé, se présentant sous forme de mamelons, auquel ses résultats d'analyses le conduisirent à attribuer la formule d'un silico 12 tungstate octoammoniacal, conclusion renforcée par le fait qu'il produisait le même sel, par « neutralisation » d'une solution d'acide silicotungstique par la quantité calculée d'ammoniaque, et évaporant.

North et Beal prétendent également avoir reproduit ce sel, parallèlement au sel de potassium, et de la même façon.

Nous avons répété ces essais de la façon suivante :

1° Nous avons « neutralisé » une solution d'acide silico 12 tungstique par l'ammoniaque, dans les proportions voulues pour obtenir le sel octo ammoniacal. Par évaporation, nous obtenions une croûte ou des mamelons blancs, semblables à ceux décrits par Marignac (North et Beal donnent très peu d'indications sur l'aspect du sel qu'ils ont obtenu);

2° La solution d'acide silico 12 tungstique a été traitée par l'ammoniaque en excès, formant ainsi un mélange de silico 10 tungstate, et de paratungstate d'ammonium : par ébullition prolongée, puis évaporation à sec, nous avons obtenu un résidu en croûtes blanches, légèrement grisâtres, présentant les caractères du sel obtenu précédemment, tant au point de vue composition, propriétés, qu'au point de vue comportement avec le nitrate d'argent et la pyridine. En particulier, ce résidu ne contient pas d'anion tungstique ou paratungstique, car il ne précipite pas le chlorure de calcium.

Il s'agit maintenant d'élucider sa nature :

Sa solution aqueuse (le sel est très soluble) est versée dans une solution de nitrate d'argent et de pyridine, et le précipité blanc

(*) Il faut se maintenir en milieu ammoniacal, en ajoutant de l'ammoniaque pendant l'opération, si c'est nécessaire.

obtenu est lavé et séché suivant le mode déjà exposé. On passe ensuite à l'étude de la courbe thermique du complexe d'argentipyridine ainsi obtenu.

Cette courbe est fort intéressante (tableau IV) : on voit qu'au-dessus de 350°, la perte de pyridine est faible, mais continue, comme cela a lieu pour le sel de la série 10, mais vers 440°, il y a un départ de pyridine très net, analogue à celui constaté dans la série 12, mais plus faible.

Il apparaît donc que le soi-disant sel octoammonique de la série 12, serait un mélange de silico 10 tungstate octoammoniacal et de silico 12 tungstate tétrammoniacal, ou peut-être un sel double : nous émettons cette hypothèse de sel double, parce que la perte de pyridine vers 440° est indépendante du mode de préparation du sel ammoniacal, ce qui serait tout à fait fortuit si ce dernier était un mélange; malheureusement, il est difficile d'affirmer quoi que ce soit en toute sécurité à cause de l'absence de forme cristalline déterminée; ce qui est sûr en tout cas, c'est que nous ne sommes pas en présence de silico 12 tungstate octoammoniacal, mais d'un mélange (ou sel double) correspondant à :



Voici des résultats d'analyses :

Le sel d'ammonium a été transformé en sel d'argentipyridine. Celui-ci donne un départ total de pyridine s'élevant à 149 mg par g de sel (calculé : 152). Au-dessus de 440°, il y a une perte s'élevant à 15-16 mg (calculé : 14).

Le complexe argentique calciné, puis traité par l'acide sulfurique a accusé une augmentation de poids de 6,48 0/0 (calculé : 6,30).

Dans ces conditions, le rapport $\frac{\text{WO}_3}{(\text{NH}_4)_2\text{O}}$ devrait être, en molécules : 3,20; North et Beal ont trouvé 3,03 et 3,07. Nous avons trouvé, personnellement (*): 3,05; 3,07; 3,15; 3,14. Comme teneur en eau du produit séché à 100°, nous trouvons 0,76 0/0, en concordance avec ces auteurs.

NOTA. — En versant de l'acide silico 12 tungstique dans une solution concentrée d'acétate d'ammonium, nous n'avons pas obtenu le sel de la série 10, comme cela avait lieu pour le sel de potassium, mais le sel tétraammoniacal de la série 12 : cette différence se conçoit par le fait que l'ammoniac est une base faible, donc les solutions d'acétate d'ammonium, contrairement à celles d'acétates alcalins ou alcalins terreux, n'ont pas l'alcalinité nécessaire pour produire la scission de l'anion 12.

Nous avons reproduit les courbes poids-température (courbes 15 et 16) du soi-disant sel octoammoniacal et du sel tétrammoniacal : la première nous donne peu d'indications (**); la seconde présente

(*) L'ammoniaque est dosée par distillation avec de la soude. WO_3 est dosé par calcination, compte tenu de SiO_2 .

(**) Dès le début, il y a départ d'ammoniac en même temps que d'eau, comme cela se produit pour le silico 10 tungstate.

un palier net après le départ d'eau de cristallisation, qui est suivi par un départ d' NH_3 et d'eau de constitution : le départ d' NH_3 est peu net, car il y a, à proprement parler, décomposition de NH_3 , par oxydation due à l'anion, à la température à laquelle on opère.

Sel de rubidium.

Goddefroy (6) prétend avoir obtenu le sel octorubidique en ajoutant du chlorure de rubidium à une solution de l'acide. Wyrouboff (7) a préparé et étudié différents silicotungstates de rubidium, mais il ne mentionne pas le sel de Goddefroy, qui semblerait pourtant facile à obtenir, d'après les indications de l'auteur.

Feundler et M^{lle} Ménager (20), se proposant de doser le rubidium dans des cendres de laminaires, le précipitent à l'état de silicotungstate octorubidique. Pour vérifier qu'il se forme bien ce sel, les auteurs précipitent par l'acide silicotungstique, à raison de 2 fois la quantité théorique, des solutions de teneur connue en rubidium, et de concentration environ 0,4 0/0; ils lavent le précipité avec du chlorure de sodium à 1,25 0/0, et constatent que le poids de précipité obtenu vérifie bien la formation de sel octo, compte tenu de la solubilité telle que l'a déterminée Goddefroy.

Cette formation de sel octo nous semblant singulière surtout dans de telles conditions (milieu acide), nous avons repris ces expériences; voici quelques détails :

1^{er} *essai*. — 0 g 587 de RbCl dissous dans 110 cm^3 d'eau, précipités par 2 fois la quantité nécessaire d'acide. Obtenu 3 g 100 de précipité; la liqueur restante est évaporée au 1/3, on recueille le nouveau précipité, soit 0 g 675; au total : 3 g 775 (calculé, pour le sel tétrarubidique : 3 g 8).

2^e *essai*. — 0 g 5 de RbCl bien sec, dissous dans 50 cm^3 d'eau : recueilli 2 g 827 de précipité. Le résidu d'évaporation au 1/3 a donné à nouveau 0 g 498; soit au total : 3 g 325 (calculé : 3 g 33).

D'autres essais ont été faits dans les mêmes conditions, mais en précipitant par le silicotungstate de sodium :

3^e *essai*. — 0 g 5 de RbCl dans 50 cm^3 d'eau : recueilli 3 g 181 de précipité. Le résidu d'évaporation au 1/3 a donné à nouveau 0 g 142 de précipité, soit au total : 3 g 323 (calculé : 3 g 33).

Conclusions. — 1^o Nous n'avons jamais observé, même en variant les conditions, la formation de sel octorubidique, formation à laquelle eût correspondu un poids de précipité bien inférieur.

2^o Une quantité notable de rubidium reste en solution; elle est beaucoup plus faible si on a utilisé un sel, au lieu de l'acide lui-même, quoique le silicotungstate de rubidium ait la réputation d'être aussi insoluble dans les acides dilués qu'en milieu neutre.

A noter que nos lavages furent effectués avec une solution à 0,8 0/0 de chlorure de potassium, dans lequel le silicotungstate de rubidium est insoluble, alors que nous avons vérifié qu'il se dissolvait quelque peu dans les solutions de chlorure sodique, ce qui contribue sans doute à expliquer les chiffres trop faibles trouvés par Feundler et M^{lle} Ménager, et qui les font conclure

à la formation de sel octorubidique. Pour un poids donné de rubidium, le poids de silicotungstate obtenu sera en effet, presque moitié moindre dans l'hypothèse du sel octo, que dans l'hypothèse du sel tétra. Nous pouvons maintenant expliquer la constatation des auteurs suivant laquelle « dans les solutions (de sel de Rb) contenant plus de 1 0/0 de KCl, le précipité manifeste des surcharges pouvant atteindre 100 0/0 ». En effet, en milieu de chlorure de potassium, la précipitation du sel tétra se fait intégralement. Or les auteurs admettaient que, même en l'absence de chlorure de potassium, la précipitation était totale (à l'état de sel octo). Ils imputaient donc la surcharge à la présence de silicotungstate de potassium, alors que l'ordre de grandeur de cette surcharge correspond simplement à la précipitation intégrale du sel tétra en milieu de chlorure de potassium. Ceci n'empêche d'ailleurs nullement de supposer que le silicotungstate potassique précipite également pour des teneurs suffisamment élevées en chlorure de potassium.

Sel mercurieux.

Un des arguments mis le plus en avant pour prouver l'octo-acidité de l'acide silico 12 tungstique, est la formation du sel octomercureux (préparé par Marignac (5), Wyruboff (7)), quelles que soient les proportions d'acide silicotungstique et de nitrate mercurieux (on est en effet toujours parti de NO_3Hg) en présence.

Cependant, en réfléchissant, il paraît un peu prématuré de se baser sur un tel argument : il faudrait prouver tout d'abord que chaque Hg correspond bien à une fonction acide : or, si l'on considère la facilité particulière avec laquelle se forment les sels mercurieux basiques, et le fait que le silicotungstate octomercureux a l'aspect (insolubilité et coloration jaunâtre) des sels mercurieux basiques, on doit se demander si le sel obtenu n'est pas simplement un sel basique ; on n'a jamais pensé, en effet, attribuer une acidité de 4 à SO_4H_2 parce qu'il donne le sel SO_4Hg_2 , Hg_2O , H_2O , pas plus qu'on n'a affecté à NO_3H une acidité supérieure

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés nous ont conduit à nous demander si les analyses de Goddefroy étaient bien exactes. (Freundler et M^{lle} Ménager ne donnent pas d'analyses), quoique les essais dont nous venons de rendre compte nous aient semblé suffisamment probants pour écarter toute autre hypothèse : pour plus de sûreté, nous avons déterminé la teneur en $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ du sel en traitant une quantité connue de sel de rubidium en solution assez concentrée par un léger excès de silicotungstate de sodium et dosant, par précipitation au nitrate mercurieux et calcination, la quantité de silicotungstate n'ayant pas réagi : les résultats obtenus vérifient la formule de sel tétrabasique. Nous avons voulu également doser $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ en dissolvant le sel dans l'eau ammoniacale, réacidifiant par NO_3H jusqu'à commencement de trouble, puis précipitant par le nitrate mercurieux ; il semble que dans de telles conditions, une portion notable de la silice soit « solubilisée », si bien qu'on obtient des résultats un peu faibles (ce que nous avons effectivement constaté) si l'on admet que le résidu de la calcination du sel mercurieux est formé de WO_3 et de l'intégrité de la silice.

à 1 sous prétexte qu'on connaît le sel $3\text{NO}_2\text{Hg} \cdot 2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, alors que certains auteurs se sont empressés de le faire, trop hâtivement, nous semble-t-il, pour le silicotungstate. On pourrait objecter cependant que les sulfate et nitrate basiques donnés ci-dessus en exemple n'existent pas en milieu suffisamment acidifié, tandis que le silicotungstate octomercureux se forme même en présence d'un fort excès d'acide silicotungstique : cette objection ne tient pas si l'on songe au poids moléculaire élevé de cet acide qui se traduit par le fait qu'une solution contenant 700 g d'acide par litre, concentration extrêmement élevée, n'est qu'à peine 1/4 moléculaire...

En définitive, pour trancher la question, il faudrait chercher à préparer le sel mercureux normal, et montrer qu'il s'hydrolyse facilement en donnant le sel octomercureux. L'acidité nécessaire pour une telle préparation n'étant pas réalisable avec les solutions d'acide silicotungstique elles-mêmes, nous avons opéré en présence d'acide nitrique.

1° En traitant le sel octomercureux par NO_2H à 30 0/0 à chaud (mais sans faire bouillir, sans quoi la transformation en sel mercurique, déjà notable dans les conditions où l'on opère, serait complète), et décantant, on obtient par refroidissement, de petits prismes très bien formés;

2° En mélangeant une solution d'acide silicotungstique dans NO_2H à 30 0/0, et une solution de nitrate mercureux dans NO_2H à 30 0/0, on obtient un abondant précipité cristallin blanc formé de petits prismes analogues à ceux de la préparation précédente. On essore ce précipité, on le lave avec NO_2H à 30 0/0, puis à l'alcool et l'éther absolus, et le sèche à 105° (température à laquelle il jaunit légèrement). Il se présente sous forme de petits prismes incolores ou légèrement jaunâtres, facilement décomposés par l'humidité, même celle de l'atmosphère, en donnant une poudre jaunâtre de sel octomercureux dont la nature basique se trouve ainsi fort bien mise en évidence.

Le sel obtenu par ces deux procédés n'est cependant pas le sel normal quadrimercurieux : c'est une combinaison de ce sel et de nitrate mercureux :

$(\text{SiO}_4 \cdot 12\text{WO}_3)_2\text{Hg}_8 \cdot 2\text{NO}_2\text{Hg}$: il s'agit certainement d'un sel double, et non pas de NO_2Hg entraîné, car sa composition, bien constante, ne dépend pas des proportions de NO_2Hg utilisées dans sa préparation.

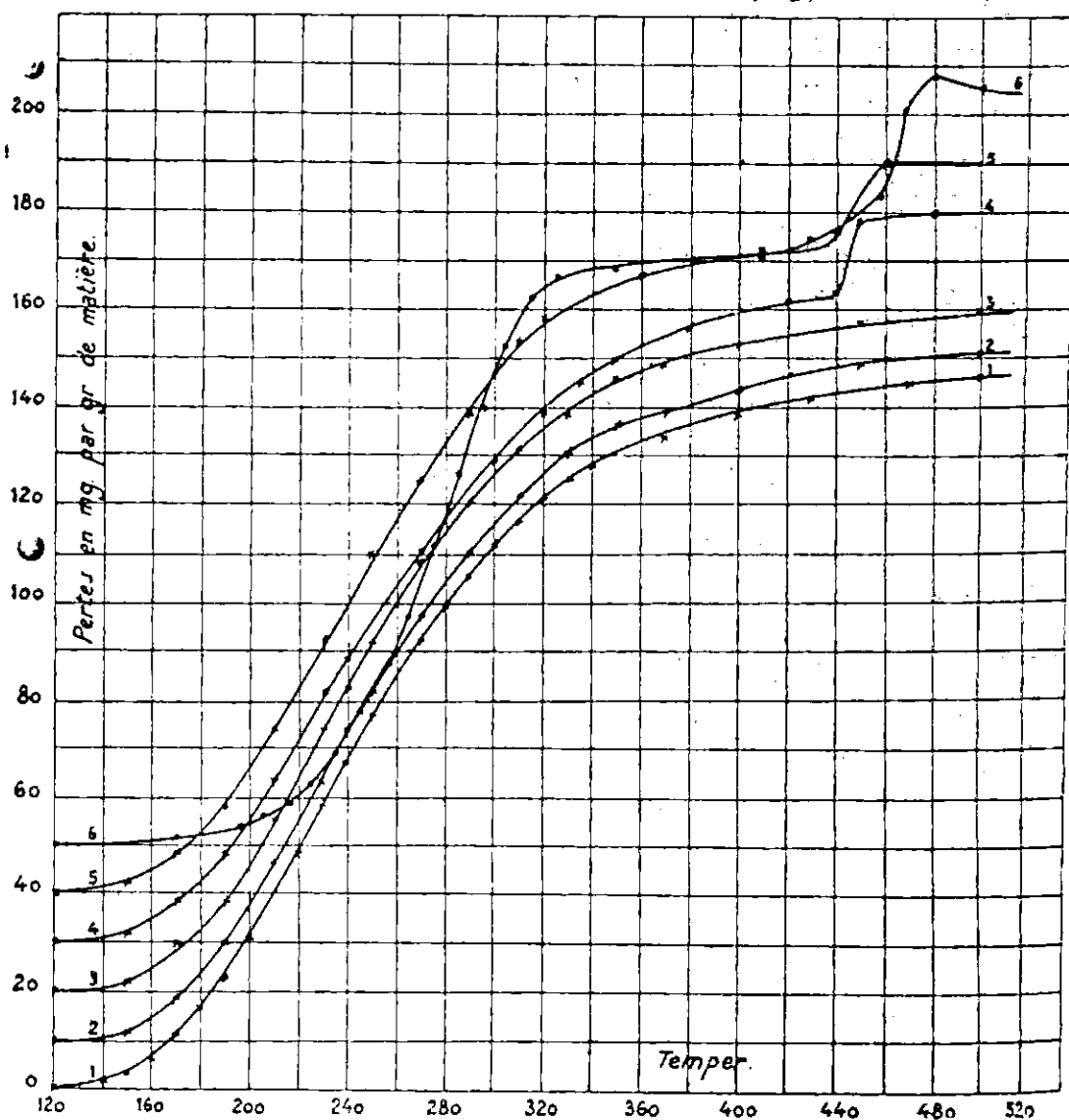
Le dosage de NO_2H s'effectue par le procédé Grandeau, ainsi que Copaux (21) l'avait déjà fait pour le métatungstate. On recherche également la perte de poids par calcination.

Trouvé : N_2O_5 0/0 2,48
Calculé : N_2O_5 0/0 2,57

Perte de poids : 32,30
Perte de poids : 32,28

Copaux a également étudié les phosphotungstates mercureux : le rapport moléculaire : $\frac{\text{P}_2\text{O}_5 + 24\text{WO}_3}{\text{Hg}_2\text{O}}$ dépend beaucoup de l'acidité du milieu ; pour 3 0/0 env. de NO_2H , la composition ne semble

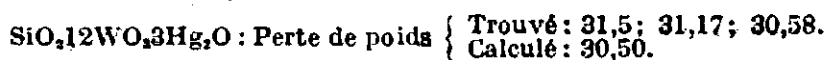
pas éloignée de celle du sel normal; pour des concentrations supérieures de NO_3H , il semble y avoir formation de sels acides: il semble donc plus facile d'obtenir des sels neutres ou acides dans la série phosphotungstique, que dans la série silicotungstique. Les observations relatives au silicotungstate octomercureux s'appliquent sans doute aux métatungstate (21) et borotungstate (22) mercurieux.



Complexes d'argentypyridine. Série silicotungstiques. (Les numéros d'ordre des courbes correspondent à ceux des tableaux) (chaque courbe a ses ordonnées décalées de 10 par rapport à celle qui la précède).

Quant au fait que le silicotungstate tétramercureux que nous avons obtenu renferme du nitrate, c'est une propriété connue des sels des hétéropolyacides, d'entraîner des molécules de nitrates, par exemple, Copaux (21) a obtenu un métatungstate mercurieux contenant du nitrate: le rapport $\frac{\text{WO}_3}{\text{N}_2\text{O}_5}$ était le même que dans le silicotungstate que nous avons préparé, mais le sel de Copaux était basique.

Nous signalerons également avoir obtenu, par longue agitation du mercure avec une solution de silicotungstate mercurique, une poudre blanche, insoluble, prenant une coloration jaune par dessiccation à 105°, et dont la composition, lors de plusieurs essais de préparation, s'écartait peu de :

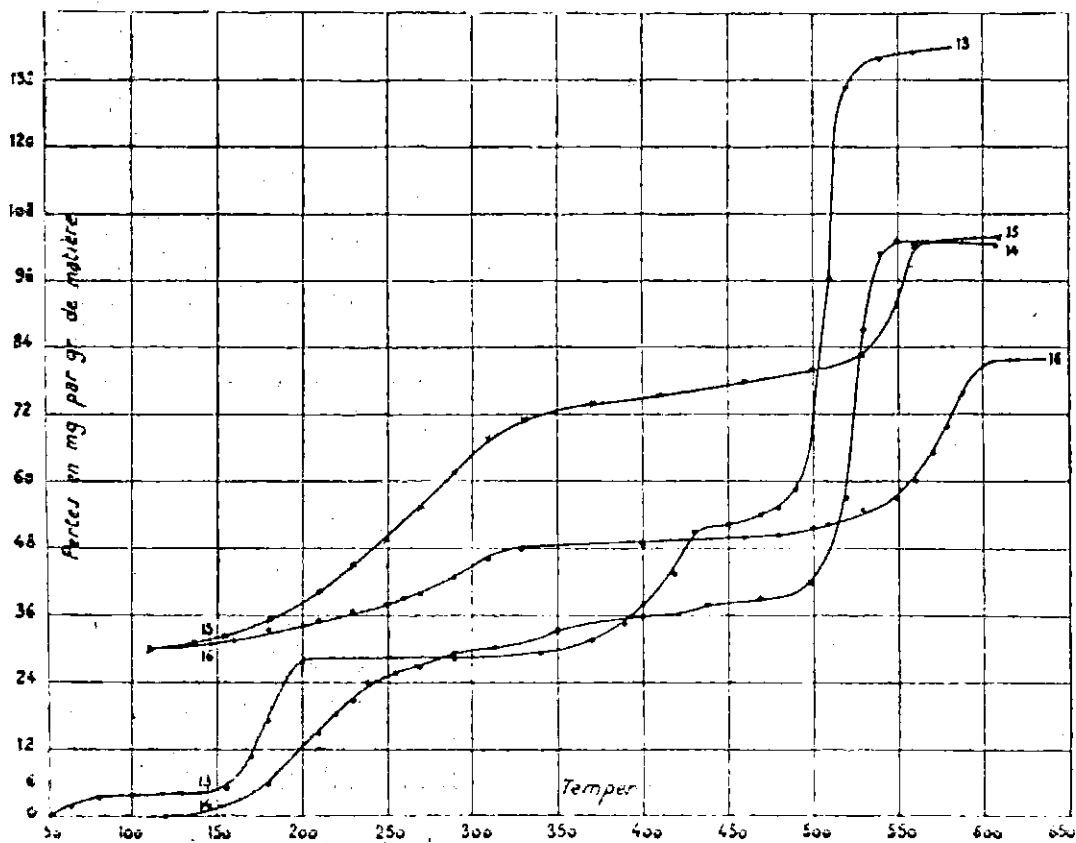


ce qui en ferait un sel moins basique que le sel ordinaire; il n'est pas facile, vu son absence de solubilité et de forme cristalline, de savoir si nous avons affaire vraiment à une espèce chimique.

Sel de guanidine.

Rosenheim et Jaenicke (1) citent un travail de Häberle, qui aurait obtenu le sel octobasique « normal » de guanidine, en ajoutant à une solution d'acide silicotungstique la quantité calculée de carbonate de cette base. On sait que, dans les mêmes conditions, le carbonate de potassium donne le sel de la série 10; nous nous sommes demandé si, par analogie (la guanidine est également une base forte), dans les conditions indiquées par l'auteur, on n'obtient pas plutôt un sel de la série 10, quoique les analyses du sel de Häberle permettent de conclure à un sel octo de la série 12.

Nous avons traité une solution à 30 0/0 d'acide silicotungstique,



Silico-12 et phospho-12 tungstates de pyridine. Silicotungstates d'ammonium (courbes 15 et 16). (Les ordonnées sont décalées de 30 par rapport à celles des courbes précédentes).

par la quantité calculée de carbonate de guanidine (qui permettrait d'obtenir le sel octo). Le précipité blanc formé est essoré, lavé à l'eau, puis à l'alcool; il est peu soluble dans l'eau chaude; par recristallisation dans cette dernière, il se présente sous forme de petits prismes incolores. Nous avons chauffé vers 75° , 2 à 3 g de ce sel dans 50 cm³ d'eau additionnée de la moitié de son volume de pyridine (qui semble faciliter sa dissolution); la dissolution n'est pas complète; le tout est versé dans une solution de nitrate d'argent dans l'eau pyridinée, et agité pendant longtemps, de façon que la double décomposition se produise le plus complètement possible; en effectuant ensuite l'analyse poids-température du complexe argentique obtenu, on constate qu'il présente les caractéristiques de la série 10 (tableau III).

Le carbonate de guanidine a donc produit la scission de l'anion 12 ce qui ne nous semble pas étonnant vu sa réaction alcaline, donnant le sel heptabasique de la série 10, déjà connu (3) et qui présente des caractères identiques, ainsi peut-être que du tungstate de guanidine, dont la présence d'une certaine partie dans le précipité, peut modifier les résultats de l'analyse, et a pu entraîner l'auteur à conclure à la formation d'un sel octobasique de la série 12.

Sel de pyridine.

Le sel normal, à 4 molécules de Py, a été préparé par Bertrand (23). Spacu et Nicolaescu ont préparé un sel renfermant 5 molécules de Py, qu'ils considèrent comme un sel « pentabasique ». Avant d'avoir eu connaissance du mémoire de ces auteurs, nous avons constaté la facilité avec laquelle se forme ce sel : à une solution d'acide silicotungstique, on ajoute de la pyridine, en agitant, jusqu'à ce que le précipité, d'abord formé, soit redissous (*). Ensuite, il suffit, soit d'évaporer sous pression réduite pour avoir le sel cristallisé, soit d'acidifier par l'acide nitrique sans excès : il se forme un précipité blanc cristallin qu'on sèche à l'air.

Nous avons effectué sur cette substance une analyse poids-température qui a donné les résultats suivants :

1^{er} départ d'eau avant 100° (1 mol.);

Départ de pyridine entre 150 et 200° (1 mol.);

Départ de pyridine (1 mol.) entre 360 et 400° ;

Départ de pyridine (3 mol.) et d'eau (2 mol.) au-dessus de 450° (tableau XIII).

Notons d'abord qu'avec le sel « normal » (à 4 Py) séché à 120° , la courbe est absolument identique, sauf le 1^{er} départ d'eau et le 1^{er} départ de Py, ce qui prouve que le sel « basique » n'a pas une constitution essentiellement différente de celle du sel normal : on notera la formation transitoire (entre 400 et 440°) d'un sel

(*) J'ai vérifié que, quoique la pyridine fût une base, il n'y avait pas dégradation de l'anion 12 : en effet, le liquide obtenu étendu d'eau ne donne pas les réactions des tungstates.

tripyridiné qu'il est facile d'obtenir en arrêtant l'opération à temps voulu.

Dans le sel „basique“, la 1^{re} mol. d'eau s'en va avant 100° : elle est peu solidement attachée ; par la suite, il reste donc 5 mol. de Py pour 2 mol. d'eau, soit 4 H. : il est visible que sur les 5 Py, 4 seulement sont salifiés, la 5^e, qui part d'ailleurs facilement, bien avant les 4 autres, jouant le même rôle que de l'eau de cristallisation.

Là encore, l'acide silico 12 tungstique se comporte donc comme tétracide seulement.

De même, on a pu obtenir des phospho 12 tungstates de Py, renfermant plus de 3 Py ; en opérant comme pour le silicotungstate, nous avons obtenu des précipités dont la teneur en Py n'est pas absolument constante, mais par séchage à 110°, la composition est bien définie et correspond à 4 Py, alors que le sel normal ne devrait renfermer que 3 Py.

La courbe poids-température permet d'arriver à une conclusion identique à celle relative au silicotungstate (tableau XIV).

Série 12 tungstosilicique.

1° En traitant l'isomère de l'acide silico 12 tungstique, l'acide dénommé „tungstosilicique“, par un excès d'eau de baryte, Marignac (5) obtint un liquide dense, se résolvant en une poudre cristalline qu'il dénomma : „tungstosilicate quadribarytique.“

Comme nous connaissons l'altérabilité des tungsto 12 acides, en milieu alcalin, il ne fait aucun doute que le prétendu tungstosilicate quadribarytique n'est autre que du silico 10 tungstate, avec lequel il présente une grande analogie de propriétés, probablement souillé de tungstate de baryum, et par d'autres impuretés provenant de la liqueur où il a pris naissance ;

2° En faisant bouillir 500 cm³ d'eau contenant 50 g de paratungstate d'ammonium et de la silice, puis évaporant à 100 cm³, Rosenheim et Jaenicke (3) obtiennent des croûtes blanchâtres d'un sel pollué par un excès de silice, car il présente un rapport $\frac{WO_3}{SiO_2} = 7$. Après addition de chlorure de baryum à sa solution

filtrée chaude, ils recueillent une huile lourde donnant un produit visqueux translucide, dont la composition correspond à celle du tungstosilicate quadribarytique, de Marignac.

Nous remarquerons que ce procédé de préparation du sel d'ammonium, diffère de la préparation du silico 10 tungstate par le fait qu'on ne maintient pas l'alcalinité de la liqueur par addition d'ammoniaque. En conséquence, nous avons été amené à penser que le silico 10 tungstate d'ammonium primitivement formé, subissait, par ébullition prolongée, un traitement identique à celui dont il a été question à propos des silicotungstates d'ammonium, c'est-à-dire que le sel obtenu en fin d'opération était un mélange (ou un sel double) formé de silico 12 et silico 10 tungstate d'ammonium. Nous l'avons vérifié, en traitant la solution du

sel par le mélange nitrate d'argent-pyridine : la courbe thermique est absolument la même que celle du prétendu silico 12 tungstate octo ammonique (tableau V), avec le rapport $\frac{\text{anion 10}}{\text{anion 12}}$ sensiblement égal à 2 : cette constance du rapport est remarquable; on la retrouve si, au lieu d'avoir dissous le sel recueilli, on opère directement sur la solution brute concentrée, provenant de l'action de la silice sur le tungstate d'ammonium.

Quant au produit obtenu par action du chlorure de baryum sur la solution du sel ammoniacal, il ne peut être du tungstosilicate quadribarytique :

a) parce que la solution ne contient vraisemblablement que des anions 12 et 10 silicotungstiques;

b) parce que le tungstosilicate quadribarytique ne peut exister dans les conditions où Marignac prétend l'avoir obtenu;

c) Le sel barytique présente les caractères du silico 10 tungstate de baryum et nous avons vu ci-dessus pourquoi les résultats d'analyse pouvaient s'en écarter.

Série phospho 12 tungstique.

Rosenheim et Jaenicke (3) prétendent avoir obtenu le sel « heptabasique » de guanidine qu'ils formulent, selon la systématique qu'ils ont adoptée : $[P(W_3O_7)_6]H_7(CN_2H_5)_7, 12H_2O$.

Nous avons montré que le sel octo basique de guanidine de l'acide silico 12 tungstique était en réalité un sel heptabasique de la série 10, qui dérive de la série 12 par hydrolyse; ce qui est vrai pour la série silico tungstique doit être vrai *a fortiori* pour la série phospho 12 tungstique, moins stable que l'autre. Nous nous refusons, en conséquence, à considérer le sel de Rosenheim et Jaenicke comme appartenant à la série 12, mais nous le considérons comme sel heptabasique de la série 11, peut-être mélangé à de petites quantités de tungstate de guanidine (qui se forme simultanément), ce qui expliquerait que les résultats d'analyses des auteurs concordent mieux avec la première alternative, qu'avec la seconde.

Spacu et Nicolaescu (19), considérant que le seul exemple démontrant que l'acide phospho 12 tungstique soit heptaacide, est l'exemple du sel de guanidine (lequel est fort discutable, ainsi que nous venons de le montrer) s'attachent à chercher d'autres exemples qu'ils pensent avoir trouvés dans la série des cobalti et chromi ammines : alors que certains cations amminés leur donnent des sels normaux « tribasiques », d'autres leur donnent des sels tétra et « hexabasiques », tels les cations : $\left[Co \begin{smallmatrix} en_4 \\ Cl_4 \end{smallmatrix}\right]^+$,

$\left[Cr \begin{smallmatrix} (NH_3)_6 \\ (CSN)_6 \end{smallmatrix}\right]^{++}$, $[Co en_3]^{+++}$, $[Cr en_3]^{+++}$: les phospho 12 tungstates correspondants obtenus par les auteurs, sont des précipités de nuances claires, fort peu solubles. Les observations des auteurs nous ayant paru intéressantes, nous avons effectué les séries d'opérations suivantes :

Analyses poids-températures.

(Les pertes sont données en mg par g de substance.)

TABLEAU I.

Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte
120	0	220	40	320	121
140	1	230	58	330	125
150	3	240	67	340	128
160	6	250	76	370	134
170	11	270	92	400	139
180	17	280	99	430	142
190	23	290	105	470	145
200	31	300	111	500	146
210	40	310	116		

TABLEAU II.

120	0	240	63	350	126
150	2	250	71	370	129
170	9	270	87	400	134
190	20	290	100	450	139
210	36	310	112	500	141
230	54	330	120		

TABLEAU III.

120	0	240	62	350	126
150	2	250	71	370	129
170	10	270	88	400	133
190	19	290	100	450	138
210	35	310	111	500	140
230	54	330	119		

TABLEAU IV.

120	0	240	58	380	126
150	2	270	80	420	132
170	9	300	99	440	134
190	18	320	109	450	149
210	33	335	115	480	150
230	51	350	120		

TABLEAU V.

120	0	230	52	320	118
150	2	250	70	360	126
170	9	270	85	410	132
190	18	290	99	440	135
210	34	310	114	460	150

TABLEAU VI.

120	0	255	36	350	118
170	2	265	47	410	121
195	4	275	61	430	125
205	6	285	76	460	139
215	9	295	90	470	156
225	13	305	103	480	163
235	19	315	113	500	160
245	27	325	116		

TABLEAU VII.

120	0	250	62	380	118
150	4	260	72	400	121
170	9	270	80	420	123
200	19	300	96	440	140
230	42	320	102	470	144
240	51	360	113		

TABLEAU VIII.

Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte
120	0	210	53	310	142
150	4	220	66	350	158
160	7	230	79	400	163
170	11	240	92	450	168
180	18	250	102	480	171
190	27	260	111	500	174
200	12	280	125		

TABLEAU IX.

120	0	230	76	360	154
150	6	250	97	400	162
170	16	270	112	440	167
190	33	290	128	480	171
210	54	320	142	500	172

TABLEAU X.

120	0	250	57	400	118
170	7	270	73	460	124
190	15	290	88	530	129
220	32	320	106		

TABLEAU XI.

Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte
120	0	350	121
200	16	400	127
250	66	440	130
290	92	480	137
320	109	530	139

TABLEAU XII.

Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte
300	126	380	156	480	182
320	137	440	160	510	192
340	146	460	162	530	196
360	152	470	170		

TABLEAU XIII.

50	0	185	21	430	51
55	1	190	24	450	52
63	2	195	26,5	470	54
80	3	200	28	480	55
100	3,5	290	28,5	490	58,5
130	4	340	29,5	495	61,5
155	5	360	30,5	500	68,5
165	9	370	31,5	510	96,5
170	11	390	34,5	520	131
175	16	400	38	540	137
180	17,5	420	46,5	560	137,5

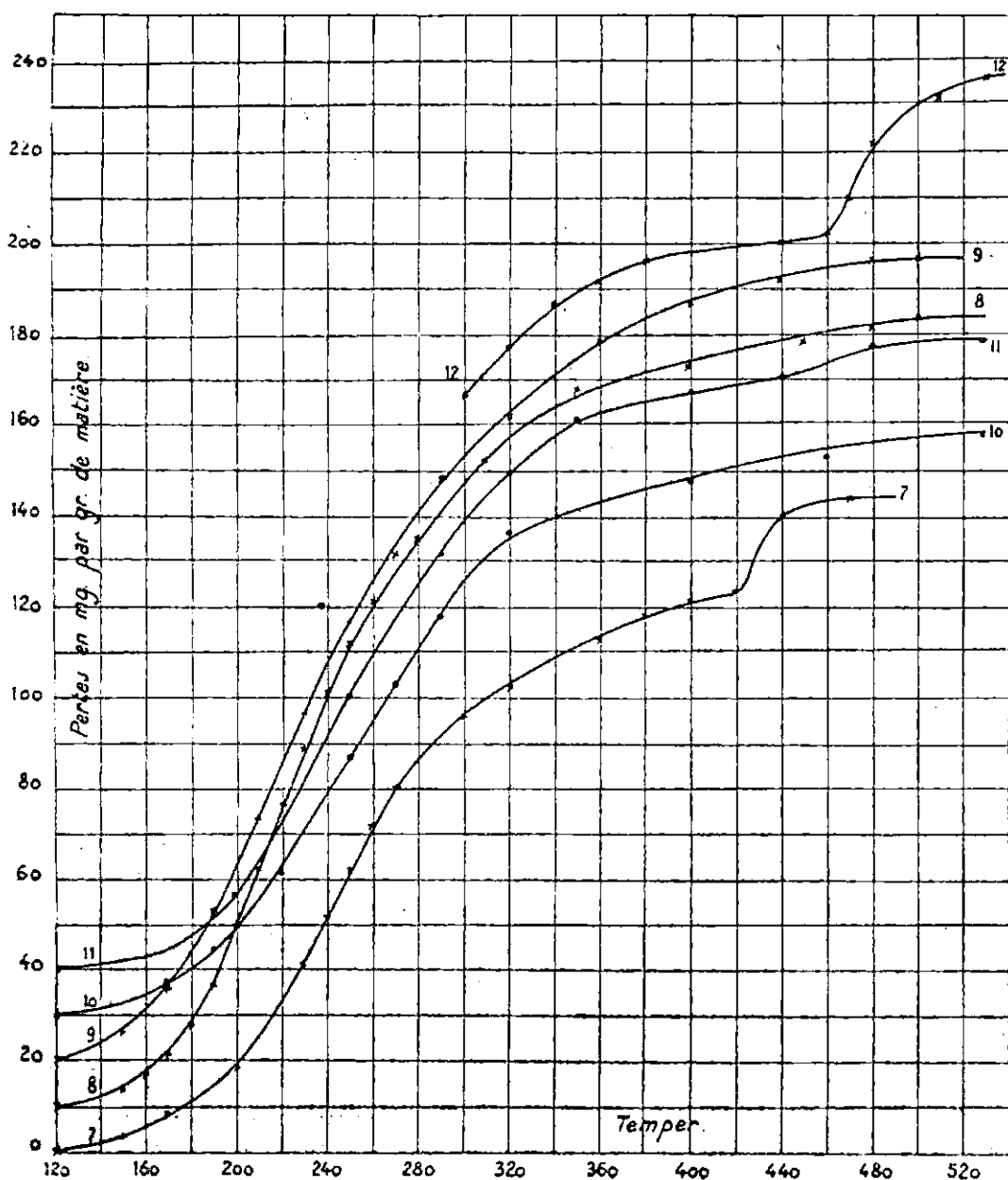
TABLEAU XIV.

Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte	Temp. (en deg.)	Perte
120	0	240	24	350	33	520	57
180	6	255	25,5	400	36	530	87
210	15	270	27	440	38	540	101
220	18	290	29	470	39	550	163
230	21	315	30	500	42		

Les numéros des tableaux correspondent à ceux des courbes.

1^{re} série d'expériences. — Nous avons traité 0 g 5 de bromure de trans cobalti dichloro diéthylène diamine et 0 g 5 de chlorure de cobalti tri-éthylènediamine, dissous dans 30 cm³ d'eau, à froid, par une quantité d'acide phospho 12 tungstique dissous, correspondant à 3 g (1^{er} cas) et 5 g (2^e cas) de P_2O_5 , $24WO_3$. Nous avons obtenu des précipités respectivement vert clair et orangé (ce dernier malaisément filtrable). Ces précipités étant quasi insolubles, il est facile, d'après le poids de précipité recueilli et séché à 130°, de savoir si on a affaire à un sel de basicité égale à 3, ou de basicité supérieure. Le 1^{er} a donné 1 g 828 de précipité et le second : 4 g 398; or, si l'on avait obtenu les sels tri supposés anhydres, les résultats eussent été respectivement :

1 g 832 et 4 g 512 : il est donc hors de doute que les sels obtenus dans ces conditions étaient des sels tri.



Complexes d'argentipyridine. (Séries phosphotungstiques).

2^e série d'expériences. — Les auteurs précités, pour obtenir leurs phospho 12 tungstates à hautes basicités, ont opéré en milieu tamponné à l'acétate de sodium.

Nous avons préparé des solutions contenant 2 g d'acide phospho 12 tungstique, pour 1 g d'acétate de sodium; ces liqueurs, versées dans des solutions aqueuses de nitrate d'argent et de pyridine ont donné des précipités présentant toutes les caractéristiques du sel de la série 11 (tableau IX). On doit donc en conclure que les solutions phosphotungstiques tamponnées de MM. Spacu et Nicolaescu contenaient énormément d'ions phospho 11 tungstiques, ce qui semble évident pour qui connaît le peu de stabilité de l'ion phospho 12 tungstique, propriété que nous nous proposons de préciser prochainement par des méthodes différentes. Les résultats obtenus par les auteurs s'expliquent ainsi facilement : précipitant par des sels de chromi ou cobalti ammines, des solutions contenant beaucoup d'ions 11, ils obtiendront des précipités contenant des sels de la série 12, des tungstates et des sels de la série 11 (qui, on le sait, sont heptamétalliques) de ces ammines, d'où l'apparence de forte acidité de l'acide 12; les contributions de ces trois sortes d'anions à la formation des précipités, dépendront évidemment des produits de solubilités respectifs des sels qui en dérivent, ce qui explique les rapports variables $\frac{\text{(anion)}}{\text{cathion}}$ des sels obtenus, suivant la nature de la métallamine utilisée.

Notons que les solutions tamponnées donnent un précipité avec les sels de potassium (de phospho 12 tungstate, puisque le phospho 11 tungstate est soluble), ceci s'explique par le fait que le phospho 12 tungstate potassique est très peu soluble, ce qui détruit l'équilibre actuel de la solution, même si elle ne contient, à l'équilibre (ce qui est le cas) que de très faibles quantités d'anions de la série 12; le cas inverse se produit dans la série silicotungstique : les solutions d'acide 12 silicotungstique versées dans une solution d'acétate de potassium, donnent, nous l'avons vu, un précipité de silico 10 tungstate, car ici, c'est le sel de la série 10 qui est, de beaucoup, le moins soluble.

Série phospho 9 tungstique.

Rosenheim et Jaenicke (3), traitant une solution à 30 0/0 d'acide phospholutéotungstique, par NaOH à raison de 5 à 6 mol. de base pour 1 P, obtiennent une liqueur qu'ils traitent par le nitrate d'argent, ou le chlorhydrate de guanidine : ils obtiennent des précipités que les résultats d'analyses représentent comme des sels à 5 mol. de base de la série 9, les seuls connus, d'ailleurs, les autres sels obtenus, dans les conditions normales, étant tous à 3 mol.

Nous avons traité, suivant la méthode habituelle, par le nitrate d'argent et la pyridine, la liqueur provenant de l'action de la soude sur l'acide phospho 9 tungstique, suivant les proportions indiquées par les auteurs : nous avons obtenu un précipité blanc, très légèrement jaunâtre, jaunissant davantage à chaud, qui,

séché à 120°, présentait les caractéristiques thermiques du sel d'argentipyridine de la série 8 1/2; il doit contenir une faible quantité de sel de la série 9 (léger départ vers 450°). Là encore, l'alcalinisation de la solution a donné lieu à une forte concentration en ions de la série 8 1/2: il semble alors osé d'affirmer que le traitement de la solution ainsi obtenue, par des sels solubles d'argent ou de guanidine, puisse permettre l'obtention de sels insolubles de la série 9.

Nous pouvons en conclure que les exemples choisis pour prouver la pentaacidité éventuelle de l'acide phosphotungstique sont non avendus.

Conclusion.

Il semble donc que, de tous les arguments tendant à prouver la possibilité d'une acidité anormalement forte dans les séries 12 et 9 phospho et silicotungstique, aucun ne puisse être pris en considération sérieuse. Il en résulte que, malgré leur commodité et leur réelle utilité du point de vue classification des hétéropolyacides, les formules de Miolati-Rosenheim, fondées directement sur la théorie de Werner, demandent des modifications, ainsi que le faisaient largement pressentir d'autres travaux. Les considérations théoriques de Reisenfeld et Tobiank s'avèrent inutiles dans la mesure où elle cherchent à expliquer l'existence d'une forte acidité dans cette classe de polyacides, puisqu'elle n'existe pas.

Enfin nous terminerons en signalant que, toute méthode quelle qu'elle soit étant rarement à l'abri de certaines critiques, nous nous proposons d'arriver à des conclusions identiques par une méthode différente, qui donnera lieu à la publication prochaine d'un autre mémoire.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) ROSENHEIM-JAENICKE, *Z. anorg. chem.*, 1917, **100**, 304.
- (2) ROSENHEIM-JAENICKE, *Z. anorg. chem.*, 1917, **101**, 215.
- (3) ROSENHEIM-JAENICKE, *Z. anorg. chem.*, 1917, **101**, 235.
- (4) ROSENHEIM-BRAUER-MATERNE, *Z. anorg. chem.*, 1934, **220**, 74.
- (5) MARIGNAC, *Ann. chim. phys.*, 1864, **3**, 5.
- (6) GODDEFROY, *Ber.*, 1876, **9**, 1363.
- (7) WYROUBOFF, *Bull. soc. franc. miner.*, 1896, **19**, 219.
- (8) KEHRMANN, *Z. anorg. chem.*, 1904, **39**, 98.
- (9) NORTH-BEAL, *J. amer. pharm. assoc.*, 1924, **13**, 889.
- (10) MIOLATI, *J. Prakt. chem.*, 1908, **77**, 439.
- (11) COPAUX, *Bull. soc. chim. France*, 1913, **18**, 324.
- (12) PAULINO, *J. amer. chem. soc.*, 1929, **51**, 2868.
- (13) KEGGIN, *Proc. roy. soc. London*, 1934, **144 A**, 75.
- (14) REISENFELD-TOBIANK, *Z. anorg. chem.*, 1935, **221**, 287.
- (15) M. et M^{me} KAHANE, *Bull. Soc. chim. France*, 1931, **49**, 557.
- (16) E.-M. KAHANE, *Bull. Soc. chim. France*, 1936, **3**, 621.
- (17) WU, *J. biol. chem.*, 1920, **43**, 189.
- (18) SPACU-NICOLAESCU, *Bull. acad. roumaine*, 1940, **22**, 337.
- (19) SPACU-NICOLAESCU, *Bull. acad. roumaine*, 1940, **22**, 514.
- (20) FREUNDLER-M^{lle} MÉNAGER, *C. R.*, 1926, **182**, 1158.
- (21) COPAUX, *Ann. chim. phys.*, 1912, **26**, 22.

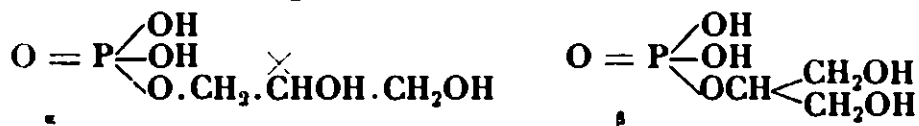
(22) COPAUX, *Ann. chim. phys.*, 1909, **17**, 217.(23) BERTRAND, *Bull. soc. chim. France*, 1899, **21**, 434.(24) GUICHARD, *Bull. soc. chim. France*, 1935, **2**, 539.(Laboratoire d'Enseignement pratique de chimie générale.
Faculté des Sciences de Paris).**N° 28. — Recherches sur la transposition et l'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol. I. Transposition des β - et α -glycérophosphatea ; par M^{lle} M. C. BAILLY.**

(31.7.1941.)

Sous l'influence des acides forts en solution étendue et à l'ébullition, le β -glycérophosphate de sodium est partiellement transformé en α -glycérophosphate, suivant une réaction réversible de transposition dont l'équilibre correspond à la formation de 0,87 mol. d' α -glycérophosphate pour 1 mol. de β -glycérophosphate mise en œuvre.

La constante de vitesse K de la réaction est sensiblement proportionnelle à la quantité et à la force de l'acide présent qui agit comme catalyseur et l'isolement de la petite quantité de β -glycérophosphate de sodium qui résulte du passage de l' α - au β -monoester, inverse du précédent, a pu être réalisé.

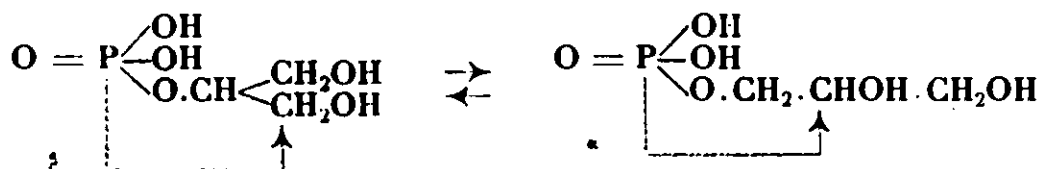
La théorie permet, en admettant l'identité des trois oxhydryles de l'acide orthophosphorique, semblant résulter des travaux les plus modernes, de prévoir l'existence de deux monoesters orthophosphoriques du glycérol, correspondant aux deux positions α et β du radical phosphorique sur la chaîne carbonée :



Le premier de ceux-ci, possédant un carbone assymétrique, doit, de plus, exister sous les trois formes dextrogyre, lévogyre et racémique.

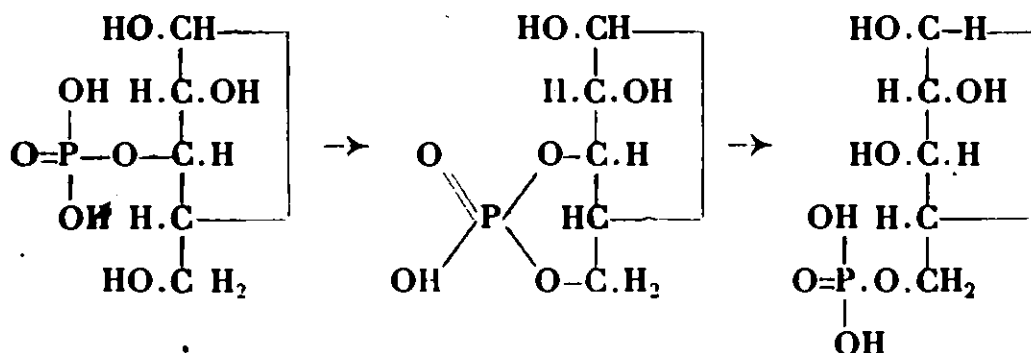
Ces monoesters orthophosphoriques ont déjà fait l'objet de très nombreux travaux (1) Non seulement plusieurs procédés de préparation ont été publiés pour chacun d'eux, mais l'industrie les prépare actuellement en quantités considérables et leurs différents sels ont été isolés et étudiés. Les problèmes de la caractérisation du dosage et de la séparation des deux isomères α et β sont maintenant résolus. Enfin, la synthèse des deux formes optiquement actives du monoester α a été réalisée et le composé racémique a pu être dédoublé.

Le chapitre des recherches en ce domaine pouvait donc sembler clos, lorsque, au cours d'expériences visant à résoudre un problème de pharmacie chimique, il m'a été donné de mettre en évidence le phénomène de transposition qui fait l'objet de ce travail et qui consiste essentiellement dans le passage d'un isomère à l'autre, par migration du radical phosphorique de la position β à la position α , ou inversement.

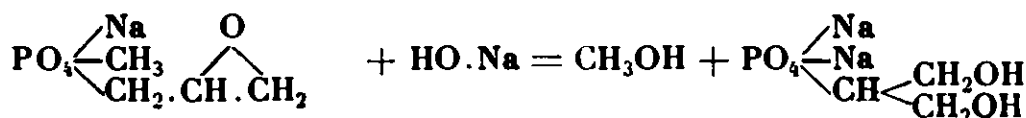
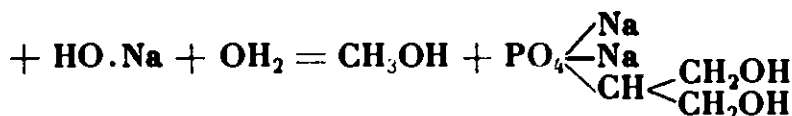
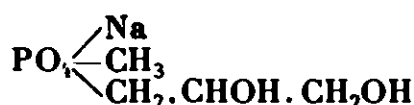


Cette réaction d'isomérisation n'est d'ailleurs pas le premier exemple connu de migration d'un radical phosphorique le long d'une chaîne carbonée polyolique.

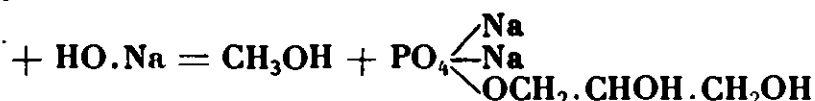
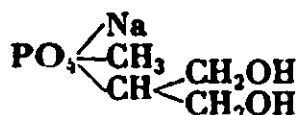
En 1934, P. A. Levene et A. L. Raymond (2) ont, en effet, obtenu par hydrolyse du 3-phospho-5-benzoyl-1-2-monoacétone xylose, le 5-phosphoxylose, au lieu du 3-phosphoxylose attendu. Ils pensent que cette migration du radical phosphorique de la position 3 à la position 5 pourrait sans doute s'expliquer par la formation transitoire d'un diester 3-5 instable, suivant le schéma suivant :



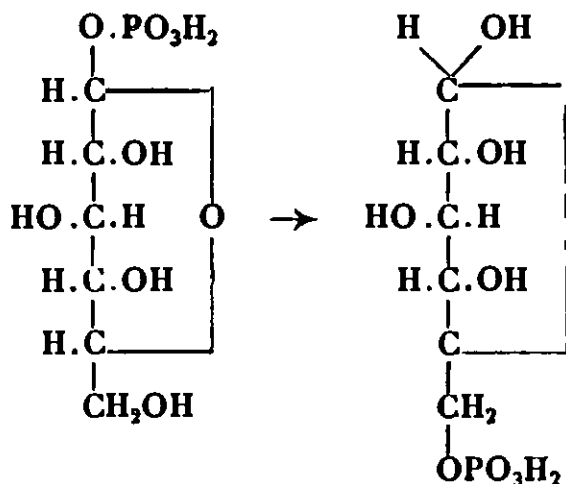
Un peu plus tard, O. Bailly et J. Gaumé (3) ont pu constater la formation anormale de β -glycérophosphate de sodium, et par suite la migration du radical phosphorique de la position α à la position β , au cours de l'hydrolyse du diester méthyl- α -glycérophosphorique, ou de l'hydrolyse du diester méthyl-époxy-1.2-propylphosphorique.



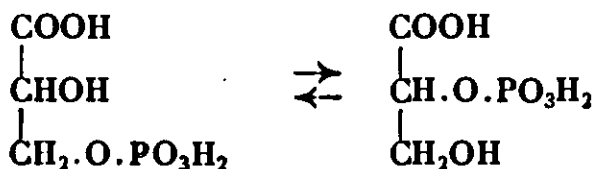
L'hydrolyse du diester-méthyl- β -glycérophosphorique les a conduits de la même façon à l'obtention irrégulière d' α -glycérophosphate de sodium, avec migration du radical de la position β à la position α (4).



Enfin, l'étude du métabolisme des sucres a mis en évidence deux migrations de cet ordre, au cours de la glycogénolyse musculaire. Cori et Cori ont pu montrer (5) que l'ester gluco-pyranose-1-monophosphorique (ester de Cori) se transpose, sous l'influence d'une phosphoglucomutase, en ester glucopyranose-6 monophosphorique (ester de Robison) qui se transforme lui-même réversiblement en ester fructo-furauose-6-monophosphorique (ester de Neuberg).



Meyerhoff et Kiessling ont établi d'autre part (6) que l'acide 3-phosphoglycérique dextrogyre s'isomérise sous l'influence d'une phosphoglycéromutase en acide 2-phosphoglycérique lévogyre, suivant une réaction réversible qui peut aussi bien être obtenue à partir des corps racéniques résultant d'une synthèse.



La nouvelle transposition que j'ai pu mettre en évidence, constitue un mode de passage particulièrement simple de l'un à l'autre monoester orthophosphorique du glycérol, puisqu'il ne nécessite la préparation d'aucun corps intermédiaire. Signalons que G. Courtois (7) a pu obtenir, par action d'un autolysat rénal sur du β -glycérophosphate de sodium en milieu fortement glyciné, la formation d'une certaine quantité d' α -glycérophosphate de sodium. Il semble, à vrai dire, qu'il s'agit là d'une hydrolyse suivie de resynthèse plutôt que d'une transposition intra-moléculaire proprement dite, le mot de transposition gardant rigoureusement le sens qu'on lui attribue en chimie organique (8). L'auteur indique en effet que « tout se passe comme si la phosphatase rénale qui synthétise préférentiellement l' α -glycérophosphate, hydrolysait plus fortement le β que ne l'indique le dosage du phosphore libéré: l'orthophosphate est ensuite estérifié en α -glycérophosphate, cette synthèse ramenant la réaction à l'état d'équilibre ».

L'étude de la transposition glycérophosphorique pose tout naturellement le problème de la stabilité relative des deux monoesters orthophosphoriques du glycérol dans les conditions

expérimentales mêmes qui entraînent la migration du radical phosphorique constatée, c'est-à-dire en présence d'acide dilué et à l'ébullition. Déjà, O. Bailly (9) avait indiqué que les acides α -et β -glycérophosphoriques en solution aqueuse N/10 et à la température de 88°, ont des vitesses d'hydrolyse relativement faibles et sensiblement identiques ($k_1 = 0,0058 - 0,0059 - k_2 = 0,0061 - 0,0062$) : il faut environ 150 heures pour obtenir la décomposition de 60 0/0 de l'acide mis en jeu. La résistance des monoesters α -et β -glycérophosphoriques à l'hydrolyse alcaline est bien plus remarquable encore. Fleury et Sutu (10), après une ébullition de 8 h en solution aqueuse étendue, additionnée de 20 0/0 de lessive de soude ($d = 1,33$), n'ont pu obtenir aucune trace d'acide phosphorique libéré. Cette très grande stabilité vis-à-vis des alcalis est commune à tous les monoesters orthophosphoriques qu'elle rapproche des éthers d'alcool ou de phénol. C'est ainsi que Karrer et Salomon (11) ne purent détacher le radical PO_4H_2 du monoester diméthoxy-1.2-propylphosphorique, $\text{PO}_4\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OCH}_3)\text{-CH}_2(\text{OCH}_3)$, qu'en mettant en jeu des conditions telles qu'elles entraînaient en même temps l'hydrolyse des deux fonctions éther. Notons que la présence d'une fonction aldéhydrique ou cétonique au voisinage de la liaison ester diminue considérablement cette stabilité : l'acide dihydroxy-acétone phosphorique et l'aldéhyde 3-phosphoglycérique sont alcalino-labiles (12) et la simple combinaison de la phénylhydrazine avec les groupes aldéhyde ou cétone suffit à provoquer la libération de l'acide phosphorique de l'ester gluco-pyranose-1-monophosphorique (ester de Cori vu précédemment) (13) et de l'ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique $\text{PO}_3\text{H}_2\text{.O.CH}_2\text{.CHO}$ (14).

J'ai donc divisé mon travail en 4 parties :

1^{re} partie. — Passage des β -aux- α -glycérophosphates, et vice et versa. Etude cinétique et influence des acides.

2^e partie. — Hydrolyse des monoesters α -et β -glycérophosphoriques. Etude cinétique et influence de l'acidité.

3^e partie. — Hydrolyse et transposition simultanées des α -et β -glycérophosphates. Etude expérimentale et théorique.

4^e partie. — Recherches sur les causes déterminantes de l'hydrolyse et de la transposition.

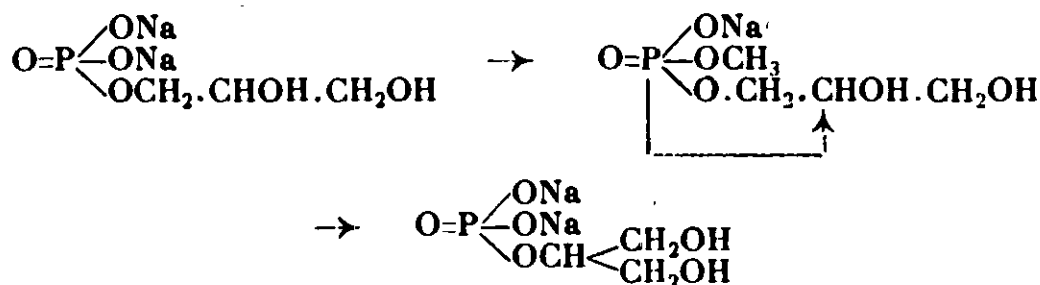
PASSAGE DES β - AUX α -GLYCÉROPHOSPHATES, ET VICE ET VERSA.

ÉTUDE CINÉTIQUE ET INFLUENCE DES ACIDES.

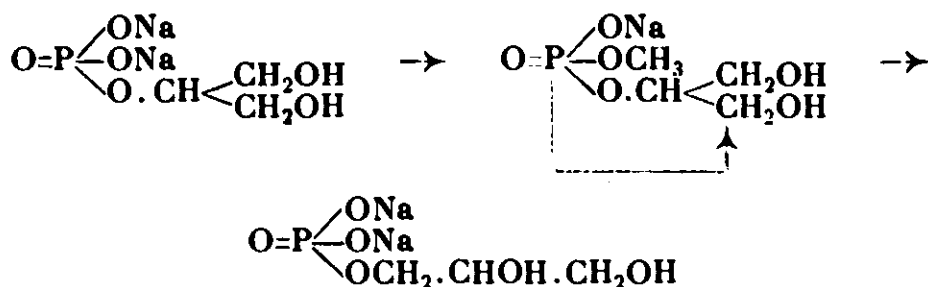
Le passage du monoester α - au monoester β -glycérophosphorique et le passage inverse ont déjà été réalisés par O. Bailly et J. Gaumé.

Ces auteurs ont montré (3), ainsi que je l'ai rappelé ci-dessus, que si l'on méthyle l' α -glycéro-phosphate de sodium (par action en solution aqueuse et froide du sulfate neutre de méthyle) et que l'on

hydrolyse par un alcali le diester mixte méthyl- α -glycérophosphorique obtenu, le reste méthyle est quantitativement éliminé, en même temps qu'a lieu, dans la proportion des 2/3 environ, une migration inattendue du radical phosphorique du carbone primaire au carbone secondaire :



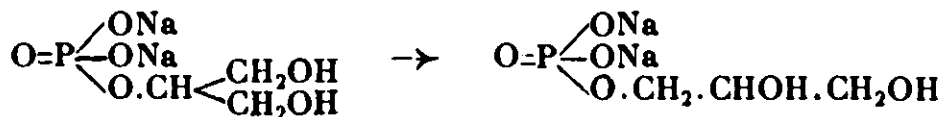
L'application du même procédé au β -glycérophosphate de sodium les a conduits, pareillement, à l'obtention d' α -glycérophosphate de sodium (4). La proportion de monoester α formée qui est de 33 0/0 seulement si l'on met en jeu l'hydrolyse alcaline, atteint 66 0/0 si l'on a recours à l'hydrolyse acide ménagée :



Plus simple que le précédent, le nouveau mode de passage dont nous allons aborder l'étude, ne nécessite la préparation d'aucun corps intermédiaire. Il consiste dans la simple action sur le glycérophosphate de sodium d'un acide fort en solution étendue et à la température de l'ébullition maintenue pendant un certain laps de temps.

I. PASSAGE DES β - AUX α -GLYCÉROPHOSPHATES.

Comme je l'ai précédemment exposé, c'est à la suite d'expériences poursuivies dans un tout autre but que je me suis trouvé amenée à envisager la possibilité d'une transformation partielle des β - en α -glycérophosphates dans les conditions indiquées ci-dessus.



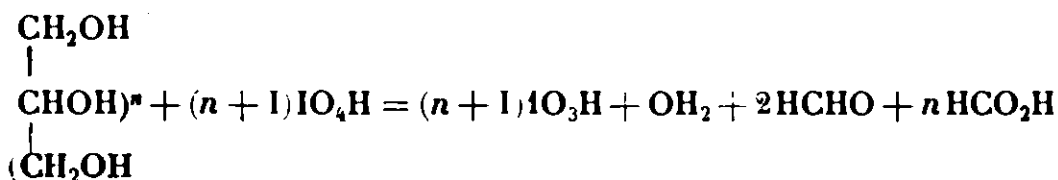
Analytiquement, le phénomène peut être mis en évidence au moyen de la méthode de dosage des α -glycérophosphates de P. Fleury et R. Paris.

En fait, le monoester α -glycérophosphorique formé peut être isolé au moyen d'une technique extrêmement simple et sa caractérisation à l'état cristallisé ne laisse aucun doute sur la réalité de la transposition envisagée.

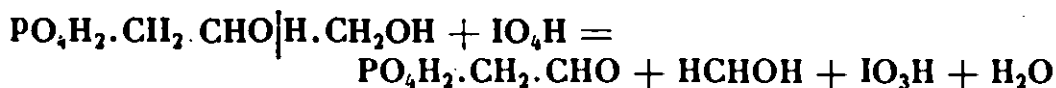
Avant d'aborder ces différents points, je rappellerai le principe et la technique de la méthode de dosage des α -glycérophosphates de Fleury et Paris, étant donné l'emploi constant qui en sera fait ultérieurement.

*Méthode de dosage des α -glycérophosphates de
P. Fleury et R. Paris.*

Principe. — Cette méthode est une application aux acides glycérophosphoriques des recherches de Malaprade sur l'action oxydante de l'acide periodique sur les polyols (15). Cet auteur a montré que l'acide periodique réagit sur les polyols en les décomposant *quantitativement* en formaldéhyde et acide formique, selon l'équation générale :

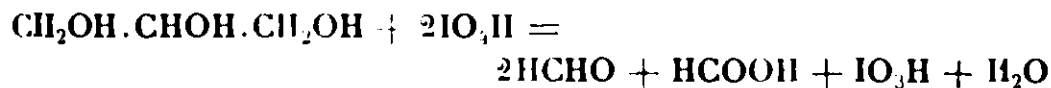


Au cours de recherches ultérieures, portant sur un certain nombre de polyols, d'acides-alcools et d'oses (16), P. Fleury et J. Lange ont mis en lumière la nécessité de la *contiguïté d'au moins deux fonctions alcools* pour qu'ait lieu l'attaque periodique : le monoester α -glycérophosphorique qui possède deux fonctions alcooliques contiguës est donc susceptible d'être oxydé par l'acide periodique, tandis que le monoester β -glycérophosphorique dont les deux fonctions alcool sont séparées par le groupement ester phosphorique n'est pas attaqué par ce réactif.



P. Fleury et R. Paris ont mis à profit cette propriété pour la différenciation des acides α - et β -glycérophosphoriques et le dosage du premier d'entre eux (17). Ils font agir sur le glycérophosphate à examiner une solution d'acide periodique M/20 en excès ; l'acide periodique non réduit après un contact de 10 m, est titré iodométriquement par l'intermédiaire d'une solution arsénieuse.

Ces auteurs avaient précédemment appliqué cette même méthode au dosage de la glycérine qui est oxydée par l'acide periodique, suivant la réaction générale des polyols à fonctions alcooliques contiguës :



i molécule de glycérine consomme 2 molécules d'acide periodique, tandis qu'une molécule d' α -glycérophosphate n'en consomme qu'une seule.

Réactifs nécessaires. — 1° Solution M/20 de periodate trisodique $\text{IO}_6\text{Na}_3\text{H}_2$ (P. M. = 294) : 14,90 g de ce sel sont additionnés de 750 cm³ d'eau environ; on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique pur jusqu'à dissolution du sel. On complète à 1 litre.

1 cm³ de cette solution correspond à 1 cm³ d'iode N/10.

2° Solution d'acide sulfurique N.

3° Solution de soude N.

4° Solution arsénieuse N/10 bicarbonatée (formule de Treadwell).

5° Solution d'iodure de potassium à 20 g pour 100 cm³.

6° Solution d'iode N/10.

Technique. — A 0,10 g d' α -glycérophosphate de sodium dissous dans 10 cm³ d'eau, on ajoute successivement :

10 cm³ de solution de periodate trisodique M/20;

2 cm³ d'acide sulfurique N.

On laisse réagir 10 m à la température du laboratoire. On ajoute ensuite :

1,5 cm³ de soude N;

15 cm³ de solution arsénieuse N/10;

1 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 0/0 (en ayant soin d'agiter).

Au bout de 10 m, on verse à l'aide d'une burette la solution d'iode N/10 jusqu'à coloration jaune persistante, soit V' ce volume.

On fait d'autre part un témoin dans lequel la solution à doser est remplacée par la même quantité d'eau. Soit V'' la quantité d'iode.

Calculs. — 1 cm³ d'iode N/10 consommé correspond à 1 cm³ d'acide periodique consommé, soit à 0,0162 g d' α -glycérophosphate de sodium cristallisé avec 6 OH₂.

Si $V = V' - V''$, le poids de sel α cristallisé contenu dans la prise d'essai sera :

$$p^s = 0,0162 V$$

La méthode assure un rendement de 98 à 99 0/0.

Remarque. — Dans le cas du dosage de la glycérine 1 cm³ IO_4H M/20 correspond à 0,0023 g de glycérine.

Mise en évidence analytique du phénomène.

Si l'on fait bouillir pendant 15 m, 1 g de β -glycérophosphate de sodium avec 24 cm³ d'eau distillée et 1 cm³ d'acide sulfurique concentré et que l'on étende, après refroidissement, le volume à 100 cm³ on peut constater :

1° Au moyen de la technique de dosage ci-dessus, que 10 cm³ de cette dilution sont susceptibles de consommer 5,75 cm³ de solution M/20 d'acide periodique.

2° Au moyen du réactif nitromolybdique, qu'il n'y a pas d'acide

phosphorique dans la liqueur, ce qui permet de conclure à l'absence de toute hydrolyse du monoester dans les conditions expérimentales utilisées.

La réduction de l'acide periodique ne saurait donc être attribuée à une libération de glycérine, elle ne peut être due qu'à l'existence de :

$0,0162 \times 5,75 = 0,09315$ g d' α -glycérophosphate de sodium cristallisé dans 10 cm³ de dilution, ce qui implique la formation de 93,15 g de ce sel pour 100 g de β -glycérophosphate de sodium mis en œuvre.

Isolement et caractérisation du monoester α .

J'ai pensé toutefois que je n'aurais pleinement démontré la réalité du phénomène que si j'arrivais à isoler l' α -glycérophosphate de sodium auquel il doit donner naissance.

J'ai pu y réussir au moyen d'une technique particulièrement simple que je vais maintenant exposer.

Technique. — 20 g de β -glycérophosphate de sodium sont dissous dans 200 cm³ d'eau distillée et la solution obtenue, additionnée de 20 cm³ d'acide sulfurique pur, est portée à l'ébullition pendant 1/4 d'heure dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on additionne la liqueur de 75 g de carbonate de baryum (quantité théorique 74,50 g) pour éliminer l'acide sulfurique. On agite de temps à autre et filtre au bout de 24 h de contact (*).

Le filtrat, concentré au poids de 23 à 24 g, amorcé après refroidissement à l'aide de quelques cristaux d' α -glycérophosphate de sodium et abandonné dans un endroit frais, ne tarde pas à cristalliser (**).

Les cristaux qui adhèrent fortement aux parois du cristalliseur, sont recueillis, essorés à fond à la trompe et séchés avec précaution à la température du laboratoire. Leur poids est alors de 10 g.

Les cristaux ainsi obtenus d'emblée sont constitués par de l' α -glycérophosphate de sodium à peu près pur souillé de traces seulement d'isomère β , ainsi que le démontrent les épreuves analytiques suivantes :

1° Caractérisation par les réactions dioxyacétoniques de Denigès (O. Bailly).

Oxydé par l'eau de brome à 2,5 0/00 dans les conditions indiquées par O. Bailly (18), le sel obtenu ci-dessus conduit à l'obtention d'une liqueur dans laquelle les réactions dioxyacétoniques de Denigès permettent de mettre abondamment en évidence la présence d'acide dioxyacétonephosphorique :



(*) On filtre d'abord sur Buchner, puis le liquide laiteux obtenu additionné de terre d'amiante, est passé sur filtre fin.

(**) Au cours de l'opération, il peut être nécessaire de filtrer pour éliminer quelques flocons de sulfate de baryum qui se forment au sein du liquide.

dérivé d'oxydation caractéristique du monoester α -glycérophosphorique.

2° Dosage acidimétrique :

- Prise essai 0,324 g ;
- Quantité de SO_4H_2 N/10 nécessaire pour passer de la neutralité à la phthaléine, à la neutralité à l'hélianthine : 10,1 cm^3 (calculée pour α : 10 cm^3 , calculée pour β : 10,6 cm^3).

3° Détermination de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ et de P :

$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ a été déterminé par simple calcination et P a été dosé pondéralement à l'état de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

p. 100	Trouvé	Calculé pour :	
		Sel α à 6 OH ₂	Sel β à 5 OH ₂
P	9,64	9,56	10,13
$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$	41,16	41,04	43,46
$\text{PO}_4\text{Na}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{OH}_2$	24,29	24,36	23
$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$			

4° Dosage à l'acide periodique par la méthode de Fleury et Paris.

- Prise essai : 0,10 g ;
- Acide periodique M/20 consommé : 6 cm^3 correspondant à une teneur en monoester α de 97,2 0/0.

Remarque. — Cette teneur est du même ordre de grandeur que celle fournie par la méthode de Fleury et Paris à partir des échantillons d' α -glycérophosphate de sodium les plus purs pour lesquels les pourcentages de monoester α obtenus ne dépassent jamais 99 0/0.

D'ailleurs c'est ce dernier chiffre auquel m'a conduite l'application de cette méthode à un échantillon de sel purifié par deux cristallisations successives (prise d'essai 0,10 g, IO_4H M/20 consommé : 6,1 cm^3 correspondant à 0,0988 g de monoester α).

Mécanisme de la transformation.

Le passage étudié des β - aux α -glycérophosphates constitue-t-il une transposition intramoléculaire vraie, ou bien n'est-il que le résultat d'une hydrolyse suivie de resynthèse ?

L'expérience suivante va nous permettre de répondre à cette question fondamentale.

A un mélange de :

- 5 cm^3 de solution de phosphate monosodique à 102 g de $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par litre.
- 10 cm^3 de solution contenant 30 g de glycérine par litre.
- 3 cm^3 ,3 de soude N.

représentant l'équivalent de 1 g de glycérophosphate de sodium (*), on ajoute :

(*) 1 mol de β -glycérophosphate (P M 306) équivaut à 1 mol. de $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P M 156 g) + 1 mol. de glycérine (P M 92) + 1 mol. de soude, soit pour 1 g de glycérophosphate : 0,510 g de $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,27 cm^3 de soude N et 0,300 g de glycérine.

1 cm³ d'acide sulfurique pur
4,7 cm³ d'eau distillée

et on porte le tout à l'ébullition pendant 15 min dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

On réalise de la sorte les conditions mêmes de l'expérience qui nous a permis de mettre en évidence le phénomène qui fait l'objet de cette étude.

On complète après refroidissement à 100 cm³ et on procède sur la liqueur aux dosages de la glycérine et de l'acide phosphorique. le premier par la méthode à l'acide periodique de P. Fleury et R. Paris, le second pondéralement à l'état de phosphate-ammoniac-magnésien.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Glycérine.

Prise d'essai 5 cm³

Acide periodique M/20 consommé 6,8 cm³ correspondant à 0,0145 g de glycérine

comparativement la solution de glycérine étalon donnait :

Prise d'essai 5 cm³

Acide periodique M/20 consommé 6,4 cm³ correspondant à 0,0147 g de glycérine

2° Acide phosphorique.

Prise d'essai : 50 cm³

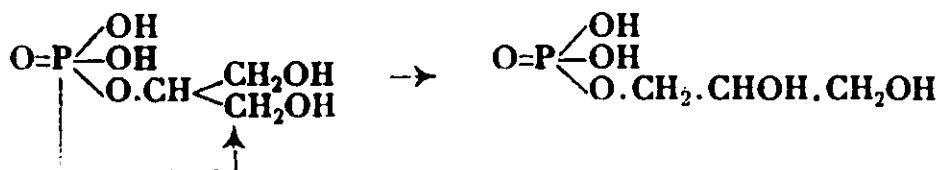
P₂O₅, Mg₃ pesé : 0,193 g correspondant à PO₄NaH₂.2H₂O : 0,271 g

comparativement la solution de phosphate étalon donnait :

Prise d'essai 50 cm³ de solution au 1/20

P₂O₅, Mg₃ pesé : 0,195 g. correspondant à PO₄NaH₂.2H₂O : 0,274 g

Il ne s'est donc produit aucune combinaison et nous pouvons conclure que, dans les conditions expérimentales adoptées, la synthèse de l' α -glycérophosphate à partir de ses éléments n'a pas lieu et que le passage du monoester β au monoester α n'est pas le résultat d'une resynthèse et traduit bien *une véritable migration du radical PO₄ de la position β à la position α .*

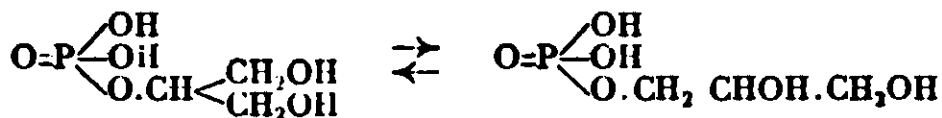


II. ETUDE CINÉTIQUE. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA NATURE DE L'ACIDE.

Les expériences que je vais exposer maintenant, avaient primitivement pour seul but l'étude de l'influence des facteurs déterminants de la transposition sur le rendement de celle-ci.

Elles se sont trouvées, en fait, dépasser ce but, puisqu'elles m'ont permis d'établir :

1° Que le passage des β - aux α -glycérophosphates est réversible, la réaction :



obéissant à la loi des réactions monomoléculaires réversibles.

2° Que la transposition ne se produit pas en-dessous d'un certain seuil d'acidité.

3° Que l'action catalytique de l'acide croît avec la force et la concentration de l'acide utilisé.

1° Etude expérimentale.

Influence de la concentration de l'acide.

1. Acide sulfurique.

Technique. — On porte à l'ébullition, pendant 15 min. dans une série de petits ballons, des mélanges composés de 1,53 g de β -glycérophosphate (soit 1/200 de molécule), de M cm³ d'acide sulfurique 2 N et de la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à 50 cm³. Au bout de ce temps, on refroidit chaque ballon sous un courant d'eau, on complète à 100 cm³, on vérifie s'il y a eu ou non hydrolyse à l'aide du réactif nitromolybdique et on prélève 10 cm³ de la liqueur sur lesquels on dose l' α -glycérophosphate présent (*).

Soit V cm³ le volume d'acide periodique M/20 consommé. Deux cas peuvent se présenter :

1. *Il n'y a pas hydrolyse du monoester.* — La quantité de monoester α formée dans la liqueur est de : $p' = 0,0162 \times 10 \times V$ pour 1,53 g de β -glycérophosphate de sodium mis en œuvre, ce qui implique une transposition x de :

$$x = \frac{p'}{1,62} = \frac{0,0162 \times 10 \times V}{1,62} = 0,1 V \text{ mol pour 1 mol de } \beta$$

puisque 1,53 g de sel β (P M = 306), représentant 1/200 de molécule de ce sel, équivalent à 1,62 g de sel α (P M = 324).

(*) La quantité d'acide présente dans les 10 cm³ de prise d'essai correspond à 0,2 M cm³ d'acide sulfurique N. Il faudra donc, avant de procéder au dosage de P. Fleury et R. Paris, ramener l'acidité au taux de 2 cm³ d'acide sulfurique N, indiqué par ces auteurs, en ajoutant :

T cm³ = 2 - 0,2 M d'acide sulfurique N (si T > 0) ou de soude N (si T < 0) avant d'ajouter les 10 cm³ d'acide periodique N/20.

Si l'on néglige toutes les causes d'erreur pouvant provenir de la mesure du temps ou des dilutions opérées pour ne conserver que celles dues au dosage final, l'erreur commise sur le taux x de la transposition doit être de :

$$dx = 0,1 dV = 0,01 \text{ mol.}$$

en admettant que V soit connu à 0 cm^3 près (*).

2. *Il y a hydrolyse du monoester.* — Il est alors nécessaire de procéder sur la liqueur restante à un dosage d'acide phosphorique. Soit p g de P libérés pour 1 molécule de β -glycérophosphate mise en jeu, le taux de l'hydrolyse est de :

$$y \text{ mol} = \frac{p}{31} \text{ molécule de monoester,}$$

puisque 1 mol. de β monoester renferme 31 g de phosphore.

Il y a donc eu libération dans la liqueur de y mol de glycérine qui consomment un volume d'acide periodique équivalent à celui consommé par $2y$ molécules d' α -glycérophosphate de sodium.

La transposition réelle n'est donc que :

$$x \text{ mol} = 0,1 V - 2y$$

Résultats expérimentaux. — Les résultats obtenus en faisant croître la quantité d'acide, peuvent se résumer dans le tableau suivant :

T = 15 m Pour 1 mol sel β en œuvre				
M cm ³ SO ₄ H ₂ 2N	pg P libéré	y mol hydrolysé	V cm ³ IO ₃ H M/20 consommés	x mol transposées
2,5	1,11	0,036	0,80	0 mol
5	0,865	0,028	1,25	0,07
7,5	0,340	0,012	2,75	0,240
8,75	néglig.	néglig.	3,50	0,35
10	néglig.	néglig.	4,60	0,46
12,5	0	0	6,70	0,67
15	0	0	7,55	0,755
17,5	0	0	8,20	0,82
20	0	0	8,60	0,86
30	0	0	8,75	0,875
40	0	0	8,85	0,885
50	0	0	8,75	0,875

Ces expériences mettent en évidence les faits suivants :

1° La transposition ne se produit pas tant que la quantité d'acide utilisée n'atteint pas une certaine valeur, intermédiaire entre

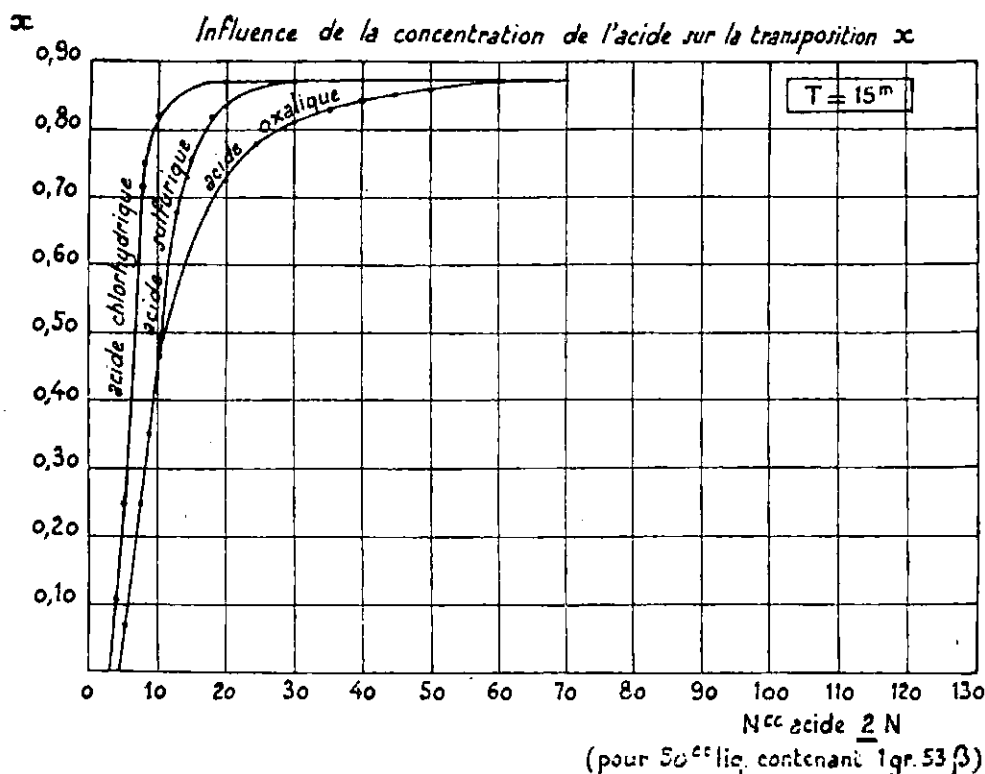
(*) V résulte de la différence de deux dosages V' et V'' connus à 0,05 près chacun, l'erreur sur V sera donc $dV = 0,05 + 0,05 = 0,1$.

2,5 cm³ et 5 cm³ (*). Il y a alors simplement hydrolyse de la fonction ester.

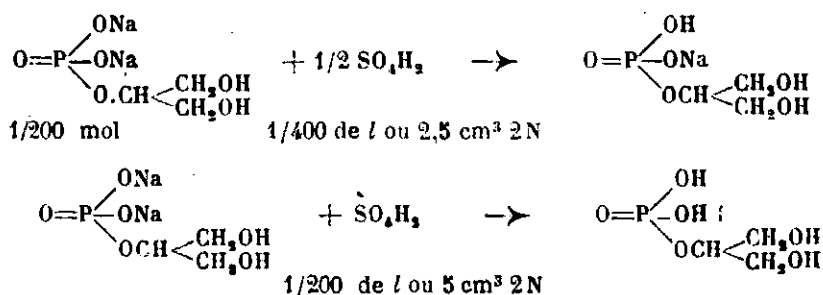
2° L'importance de la transposition augmente rapidement avec la quantité d'acide présente, en même temps que disparaît toute trace d'hydrolyse.

3° Au-dessus d'une certaine concentration en acide sulfurique le taux de la transposition reste constant quelle que soit la quantité d'acide utilisée.

Le passage des β - aux α -glycérophosphates ne s'effectue donc pas suivant une réaction illimitée. Entre les deux formes de mono-ester tend au contraire à s'établir un *équilibre* indépendant des conditions d'acidité, d'autant plus rapidement atteint qu'il y a plus d'acide présent. De ce fait, la transposition se présente comme une *réaction monomoléculaire* dont l'acide serait le catalyseur, puisque celui-ci ne semble intervenir dans le phénomène que pour en modifier la vitesse.



(*) Remarquons que ces 2 volumes correspondent respectivement aux quantités d'acide qui seraient susceptibles, si l'acide sulfurique était un acide fort totalement dissocié tel que HCl par exemple, de libérer 1 [H]₊ et 2 [H]₊ de la molécule :



2. *Autres acides.* — Si l'on remplace dans les expériences précédentes, l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique ou de l'acide oxalique les résultats obtenus nous permettent d'aboutir aux mêmes conclusions, ainsi qu'en témoignent les tableaux suivants :

TABLEAU I. — *Acide chlorhydrique* T = 15 m.

Pour 1 mol sol β mis en œuvre			
M cm ³ HCl 2N	γ mol hydrol.	V cm ³ 10 ₄ H M/20	x mol transposées
2,5	0,060		0
3,75	0,051	1,4	0,038
5	0,047	3,4	0,25
7,50	0,030	7,7	0,71
10	négl.	8,2	0,62
15	0	8,65	0,865
25	0	8,60	0,860

TABLEAU II. — *Acide oxalique* T = 15 m.

Les 2 fonctions de l'acide oxalique ne sont pas 2 fonctions acides forts, comme celles de l'acide sulfurique. La seconde ($K=3,5 \cdot 10^{-3}$) est très faible par rapport à la 1^{re} ($K=3,8 \cdot 10^{-2}$) et peut pratiquement être négligée, étant sans action catalytique marquée. Dans ces conditions, la solution d'acide oxalique 2N dont il est question ici, contient 2 molécules d'acide par litre et correspond à une solution bi-moléculaire (*).

Pour 1 mol de sel β mise en œuvre					
p g acide oxalique dans 30 cm ³ liqueur	Correspondant à M cm ³ ac. oxalique 2N	p g P libéré	γ mol hydrol.	V cm ³ 10 ₄ H M/20 consommés	x mol transposées
0,63	2,5	1,426	0,046	0,9	0
1,26	5	1,023	0,033	2	0,135
2,52	10	négl.	négl.	4,7	0,47
3,78	15	0	0	6,2	0,62
5,04	20	0	0	7,1	0,71
6,30	25	0	0	7,8	0,78
7,56	30	0	0	8,15	0,815
8,82	35	0	0	8,3	0,830
10,08	40	0	0	8,35	0,835
11,34	47,5	0	0	8,40	0,840
12,60	50	0	0	8,50	0,850
18,90	75	0	0	8,7	0,870

L'équilibre correspond toujours à 0,87 mol (aux erreurs d'expérience près) d' α -glycérophosphate de sodium formé pour 1 mol de β -glycérophosphate de sodium. Il est donc aussi bien indépendant de la nature de l'acide que de sa concentration, ce qui confirme le rôle catalytique joué par l'acide. Remarquons d'ailleurs que l'acide chlorhydrique, acide fort, catalyse la réaction plus rapidement que l'acide sulfurique, qui la catalyse lui-même plus rapidement que l'acide oxalique, acide plus faible.

Influence du temps.

Technique. — Dans une série de petits ballons, surmontés d'un réfrigérant à reflux, on porte à l'ébullition un mélange composé

(*) Etant donné la faible solubilité de l'acide oxalique à froid (1 p. dans 9 p. eau à 15°) on a dans ce cas dissous directement dans la liqueur le poids d'acide oxalique nécessaire. Les derniers chiffres du tableau sont d'ailleurs sujets à caution, la cristallisation de l'acide par refroidissement étant alors très difficile à éviter, même après dilution.

de 1,53 g de β -glycérophosphate de sodium, 10 cm³ d'acide sulfurique 2 N et 40 cm³ d'eau distillée. Après des temps différents, le contenu de chaque ballon, rapidement refroidi sous un courant d'eau, est complété à 100 cm³ et l' α -glycérophosphate formé est dosé par la méthode de P. Fleury et R. Paris, sur 10 cm³ de la liqueur.

Si V est le volume d'acide periodique M/20 consommé, la transposition x a pour valeur, comme précédemment :

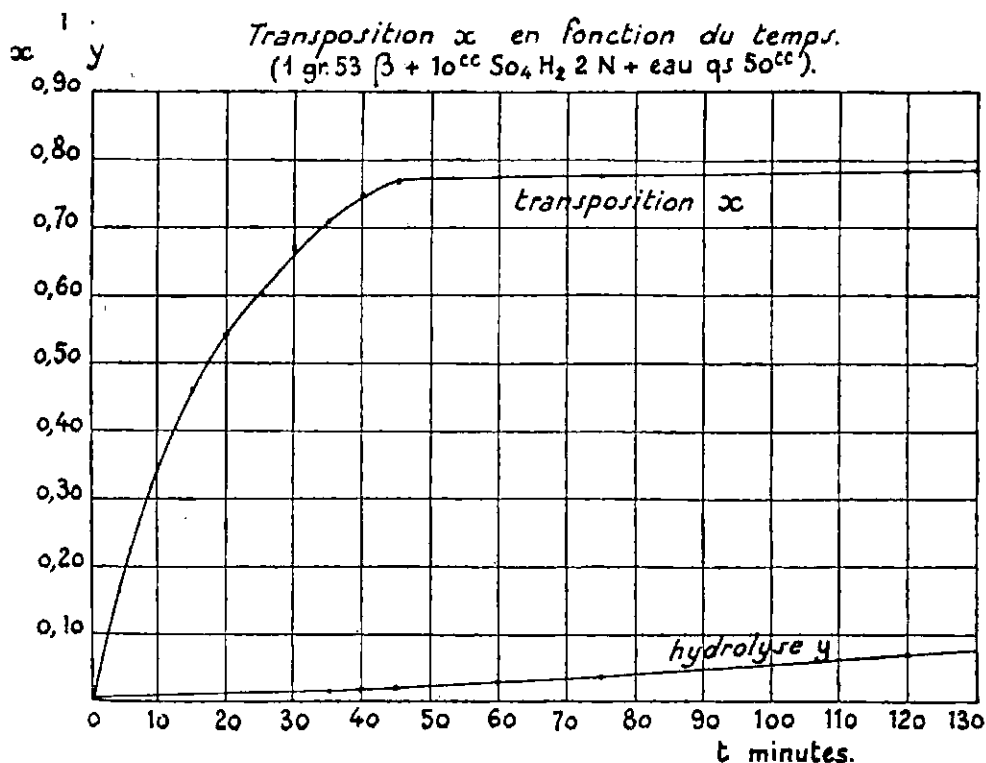
$x = 0,1 V \pm 0,01$ mol pour 1 mol β mis en œuvre s'il n'y a pas hydrolyse,

et $x = 0,1 V - 2y$ mol s'il y a hydrolyse de y mol.

Résultats expérimentaux.— J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

t	15 m	20 m	25 m	30 m	35 m	40 m	45 m	60 m	75 m	120 m
y	négl	négl	négl	négl	0,012	0,020	0,026	0,032	0,036	0,072
$0,1 V$	0,460	0,54	0,60	0,675	0,73	0,79	0,815	0,83	0,84	0,92
x	0,460	0,54	0,60	0,675	0,71	0,75	0,77	0,77	0,765	0,78

Ils mettent en évidence l'existence de deux stades successifs dans la marche du phénomène.



Premier stade, l'hydrolyse du monoester peut être considérée comme inexistante, le taux d' α -glycérophosphate augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur très proche du taux d'équilibre mis en évidence par les expériences précédentes.

Deuxième stade, une hydrolyse relativement importante vient se superposer à la transposition, entraînant la diminution du taux d' α -glycérophosphate présent dans la liqueur.

Des expériences, effectuées en présence d'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique et qui trouveront place dans un chapitre ultérieur, ont conduit aux mêmes conclusions.

2° Etude théorique.

Etude cinétique.

L'étude de l'influence de la concentration, nous a montré que le passage des β - aux α -glycérophosphates doit s'effectuer suivant une réaction d'équilibre, limitée par la réaction inverse. Les valeurs expérimentales, fournies par l'étude de la transposition en fonction du temps pour le premier stade du phénomène, doivent donc satisfaire à la *loi des réactions monomoléculaires réversibles*. C'est là ce que nous allons vérifier.

Loi des vitesses. — Soit x la fraction de molécule d' α -glycérophosphate formée au temps t , à partir d'une molécule de β -glycérophosphate, mise en œuvre. Elle croît avec le temps jusqu'à atteindre la valeur $x = l$ qui correspond à l'équilibre de la réaction ;

t	0	t	t_1
β	1	$1-x$	$1-l$
α	0	x	l

Si l'on appelle k_β la constante de vitesse de la transformation du β -glycérophosphate de sodium en son isomère α et k_α celle de la transformation inverse, la vitesse globale de la réaction au temps t est égale à :

$$\frac{dx}{dt} = v_\beta - v_\alpha = k_\beta (1 - x) - k_\alpha x = k_\beta - Kx$$

en posant $K = k_\alpha + k_\beta$ (vitesse globale de la réaction).

A l'équilibre cette vitesse s'annule :

$$\frac{dx}{dt} = k_\beta - Kl = 0 \quad \text{d'où } k_\beta = Kl \text{ et } k_\alpha = K(1-l) \quad (I)$$

si bien que, au temps t ,

$$\frac{dx}{dt} = K(l - x).$$

En intégrant et en tenant compte de ce que pour $t=0$, $x=0$, on a finalement :

$$[\text{Log}(l-x)]_0^t = [-Kt]_0^t \quad \text{soit } \text{Log} \frac{l}{l-x} = Kt \quad (II)$$

$$\text{ou} \quad K = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{l}{l-x} \quad (III)$$

Calcul d'erreur. — De quelles erreurs les valeurs K , k_a et k_p ainsi obtenues seront-elles entachées ?

Par différentiation, la formule II nous donne :

$$\frac{dK}{K} \leq \left| \frac{dt}{t} \right| + \left| \frac{d \operatorname{Log} \frac{l}{l-x}}{\operatorname{Log} \frac{l}{l-x}} \right|$$

soit, tous calculs faits,

$$\frac{dK}{K} \leq \left| \frac{dt}{t} \right| + \left| \frac{dx}{(l-x) \operatorname{Log} \frac{l}{l-x}} \right|$$

L'erreur sera donc très grande lorsque le temps sera court ($t = 0$, $\operatorname{Log} \frac{l}{l-x} = 0$), ou lorsqu'au contraire la réaction tendra vers la limite ($x = l$, $l-x = 0$).

Si l'on suppose exacte la mesure du temps, l'erreur est minima pour une valeur de x telle que soit maxima l'expression :

$$f(x) = (l-x) \operatorname{Log} \frac{l}{l-x}$$

cette condition est réalisée pour

$$f'(x) = 1 - \operatorname{Log} \frac{l}{l-x} = 0$$

$$\text{soit } \operatorname{Log} \frac{l}{l-x} = 1 \quad \frac{l}{l-x} = e \quad \text{et } x = l - \frac{l}{e} = l \left(1 - \frac{1}{e} \right) \quad (\text{IV})$$

Application à la réaction de transposition. — Dans ce cas, $l = 0.87$ et les formules I et III deviennent donc :

$$k_p = 0.87 K \quad k_a = 0.13 K$$

$$\frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{0.87}{0.87-x} = K$$

$$\text{soit en logarithmes ordinaires } \frac{2.303}{t} \log \frac{0.87}{0.87-x} = K \quad (\text{V})$$

On peut dès lors, en remplaçant dans cette expression x par les valeurs expérimentales fournies par l'étude en fonction du temps, calculer K , k_a et k_p aux différents temps t (exprimés en minutes).

t	x	K	k_a	k_p
15	0.46	0.0301	0.0435	0.0085
20	0.54	0.0484	0.0421	0.0063
25	0.60	0.0470	0.0408	0.0061
30	0.675	0.0408	0.0433	0.0064
35	0.71	0.0484	0.0421	0.0063
40	0.75	0.0495	0.0430	0.0065
45	0.77	0.0480	0.0417	0.0062

L'erreur sur K sera minima, d'après la formule IV, pour :

$$x = l \left(1 - \frac{1}{e}\right) = 0,87 \left(1 - \frac{1}{e}\right) = 0,55$$

et elle a pour valeur dans ce cas (en supposant $dt = 0$) :

$$\frac{dK}{K} \leq \frac{dx}{0,32} \quad \text{soit} \quad \frac{dK}{K} \leq \frac{1}{32} \quad \text{et} \quad dK \leq \frac{0,050}{32} \text{ ou } 0,0015$$

En fait l'erreur sera toujours supérieure, dt n'étant jamais nul dans la pratique : les valeurs calculées ci-dessus pour K , en partant des données expérimentales, peuvent donc être considérées comme constantes aux erreurs d'expérience près.

Nous adopterons pour K la valeur :

$K = 0,049$ obtenue en faisant la moyenne des valeurs trouvées,

$$\begin{aligned} \text{soit } k_2 &= 0,0426 \quad \text{pour } \alpha \rightarrow \beta \\ \text{et } k_3 &= 0,0064 \quad \text{— } \beta \rightarrow \alpha \end{aligned}$$

La formule V permet de calculer, à l'aide de ces constantes, le temps nécessaire pour assurer la demi-transformation du β -glycérophosphate mis en jeu ($x = \frac{l}{2}$), soit :

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \text{Log } 2 = \frac{2,303 \times 0,30103}{0,0490} = \frac{0,69327}{K} = 14'8''$$

durée en plein accord avec les données de l'expérience.

Le passage des β - aux α -glycérophosphates s'effectue donc bien suivant une réaction réversible, puisqu'il obéit à la loi des équilibres chimiques.

Mesure quantitative du pouvoir catalytique de l'acide.

L'acide agit comme catalyseur pour modifier les vitesses de la réaction. *A chacune de ses concentrations, doit donc correspondre, pour la constante globale de vitesse K , une valeur particulière qui va constituer une mesure quantitative de l'action catalytique de l'acide*, alors que la simple comparaison des quantités d' α -glycérophosphates produites en un temps fixe ne pouvait nous donner, par suite de la superposition des deux réactions inverses, qu'une indication purement qualitative.

Ce sont les valeurs de ces constantes que nous allons maintenant calculer, à partir des résultats expérimentaux fournis précédemment par l'étude de l'influence de la concentration de l'acide.

Nous porterons également, dans les tableaux ainsi obtenus, les valeurs du p_H des différents mélanges, mesurées ionométriquement à 0,02 près.

1° *Acide sulfurique* $t = 15$ m :

M cm ³ SO ₃ H ₂ 2N	p _H	Hydrol.	α	K	$t_{1/2}$
2,5	3,02	+	0	0	126'3"
5	1,55	+	0,07	0,0055	32'14"
7,5	1,20	+	0,24	0,0215	20'13"
8,75		négl.	0,35	0,0313	14'4"
10	1,02	négl.	0,46	0,0501	7'4"
12,5	0,80	0	0,67	0,0990	5'8"
15	0,75	0	0,755	0,1349	3'38"
17,5	0,63	0	0,82	0,1904	
20	0,57	0	0,86		
30		0	0,875		

2° *Acide oxalique.*

Les valeurs des constantes se rapportent toujours à une solution 2 N d'acide oxalique, contenant par convention 2 M d'acide oxalique.

M cm ³ ac. oxal. 2N	p _H	Hydrol.	α	K	$t_{1/2}$
2,5	2,70	+	0	0	61'54"
5	1,63	+	0,135	0,01124	13'23"
10	1,21	négl.	0,47	0,0518	8'20"
15	1	0	0,62	0,0631	6'8'4"
20	0,83(*)	0	0,71	0,1130	4'35"
25		0	0,78	0,1513	3'45"
30		0	0,815	0,1841	3'22"
35		0	0,83	0,2053	
40		0	0,835		

3° *Acide chlorhydrique :*

M cm ³ HCl 2N	p _H	Hydrol.	α	K	$t_{1/2}$
2,5	3,45	+	0		
3,75	1,60	+	0,038	0,0030	231'5"
5	1,30	+	0,25	0,0226	30'40"
7,5	0,90	+	0,71	0,113	6'8"
10	0,70	0	0,82	0,1904	3'38"
15	0,45	0	0,865		
25	0,20	0	0,860		

Les constantes de vitesse ainsi obtenues sont sensiblement proportionnelles aux quantités d'acide présentes du moins entre certaines limites.

Si l'on construit, pour chacun des acides utilisés, la courbe des valeurs de K en fonction des quantités M d'acide présentes, on constate qu'elle se confond très approximativement avec une droite, variable suivant l'acide catalyseur : la fonction $K = f(M)$ doit donc se présenter sous la forme d'une équation linéaire de la forme $K = a(M - b)$, du moins entre certaines limites.

Les tableaux ci-dessus vont nous permettre de nous assurer qu'il en est bien ainsi.

(*) Il est impossible de mesurer le p_H de la liqueur au-dessus de cette concentration, à cause de la faible solubilité à froid de l'acide oxalique.

Soit le cas où l'acide sulfurique est utilisé. La courbe est une droite pour des valeurs de M comprises entre 10 cm³ ($K = 0,0501$) et 17,5 cm³ ($K = 0,1904$). On peut en déduire :

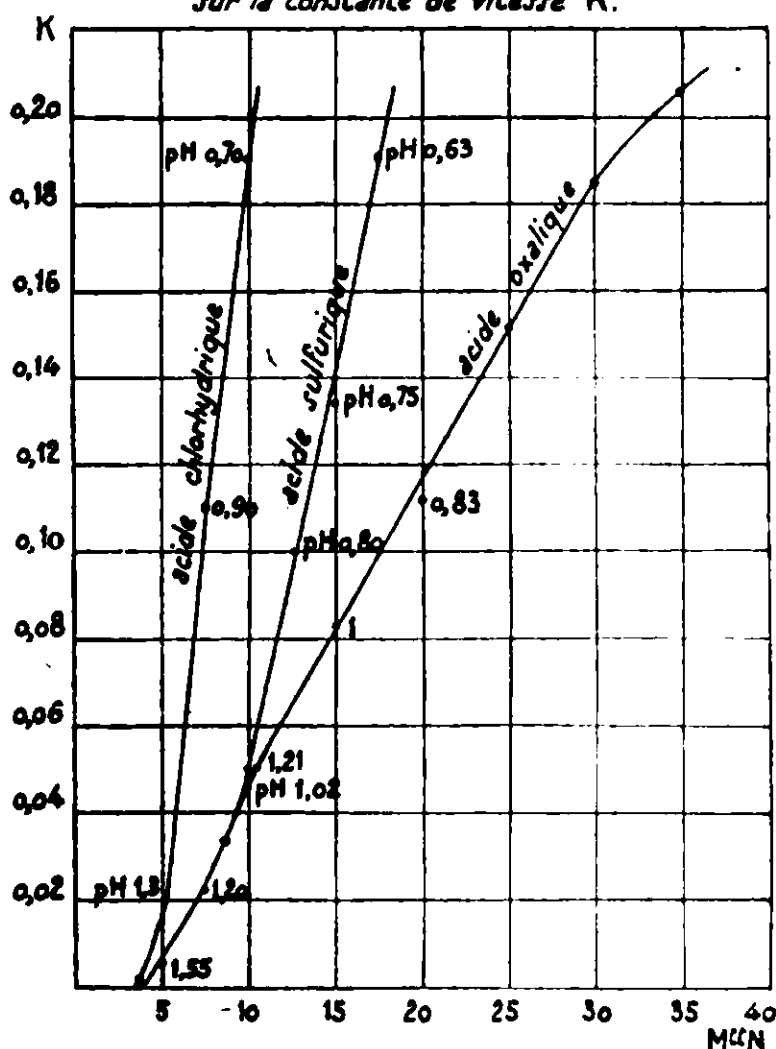
$$a = \frac{\Delta K}{\Delta M} = \frac{0,1904 - 0,0501}{17,50 - 10} = 0,0187$$

$$\text{d'où } K = 0,0187 (M - b) \text{ et } b = M - \frac{K}{0,0187} = \text{Cte.}$$

Calculons les diverses valeurs de b correspondant aux diverses valeurs de M :

M	10	12,50	15	17,50
K	0,0501	0,008	0,1340	0,1904
$\frac{K}{0,0187}$	2,67	5,24	7,30	10,19
b	7,33	7,20	7,70	7,30

Influence de la concentration de l'acide sur la constante de vitesse K .



Ces valeurs peuvent être considérées comme approximativement constantes étant données les erreurs d'expérience et l'on prendra pour b la valeur moyenne 7,5.

Les chiffres fournis par l'acide oxalique et chlorhydrique conduiraient aux mêmes résultats.

Finalement, on a donc *sensiblement* :

1° Acide oxalique si $10 < M < 60$, $K = 0,0066 (M - 2,5)$;

2° Acide sulfurique si $10 < M < 17,5$, $K = 0,0187 (M - 7,5)$;

3° Acide chlorhydrique si $5 < M < 10$, $K = 0,0315 (M - 3,6)$.

La pente de la droite est d'autant plus faible que l'acide est lui-même plus faible, ce qui correspond bien au fait que la réaction est catalysée plus rapidement par les acides forts. La comparaison des coefficients angulaires de ces droites doit permettre *une évaluation des forces relatives des acides utilisés*. En convenant de prendre 100 pour la force de l'acide chlorhydrique, on obtient ainsi :

Acide chlorhydrique.....	100
Acide sulfurique.....	59
Acide oxalique.....	21

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues par d'autres méthodes (19) :

Acides	Transposition glycérophosphorique	Thermochimie	Conductib. électrique	Invers. du sucre de canne
Chlorhydrique.....	100	100	100	100
Sulfurique.....	59	66	65	54
Oxalique	21	24	20	18

La coïncidence entre les chiffres obtenus est très satisfaisante, elle montre que *la vitesse de la transposition est proportionnelle à la force de l'acide utilisé comme catalyseur*, au moins en première approximation. Elle est donc sous la dépendance de la concentration de la solution en ions H^+ puisque cette concentration caractérise la force de l'acide.

Or les constantes de vitesse de la réaction ne paraissent pas déterminées par le p_H de la liqueur, puisque à des p_H voisins, réalisés avec des acides différents, ne correspondent pas les mêmes constantes de vitesse :

$K = 0,0831$ pour $p_H = 1$ avec l'acide oxalique.

$K = 0,0501$ pour $p_H = 1,02$ avec l'acide sulfurique.

et

$K = 0,113$ pour $p_H = 0,90$ avec l'acide chlorhydrique.

$K = 0,1349$ pour $p_H = 0,75$ avec l'acide sulfurique.

Ce fait, en apparence contradictoire, s'explique par la présence en solution de sels neutres. Ceux-ci peuvent exercer une double action sur la mesure du p_a : en modifiant la concentration des ions présents par déplacement de l'équilibre dans le cas des acides faibles (effet secondaire). en changeant l'activité de l'ion H^+ dont la valeur est fournie par l'électrode d'hydrogène (effet primaire).

Or, dans le cas présent, comme dans toutes les catalyses en général, le facteur déterminant semble être la concentration de

l'ion H^+ , plus que son activité (20) et la mesure du p_H est sans grande signification ici.

III. PASSAGE DES α - AUX β -GLYCÉROPHOSPHATES

D'après l'étude expérimentale et théorique précédente, le passage des β - aux α -glycérophosphates constitue donc bien *une réaction d'équilibre chimique*.

L'isolement de la petite quantité de β -glycérophosphate qui doit résulter du passage de l' α - au β -monoester, inverse du précédent, va nous permettre d'étayer définitivement cette conclusion.

J'ai, pour le réaliser, utilisé la réaction de Karrer et Salomon (21) basée sur la propriété qu'a seul le monoester β -glycérophosphorique (à l'exclusion de l'isomère α) de former avec l'azotate de baryum un sel double très peu soluble (0,8 g 0/0) de formule



Toutefois, comme la réaction des auteurs suisses n'est pas directement applicable à un mélange aussi pauvre en isomère β (10 0/0 environ seulement) que celui résultant de la transposition du monoester α , j'ai dû, en outre, mettre à profit une constatation faite au cours de l'isolement du monoester α -glycérophosphorique provenant de la transposition inverse, à savoir que si l'on amorce à l'aide de quelques cristaux d'isomère α un tel mélange préalablement amené à la concentration voulue, on observe une abondante cristallisation de cet isomère, alors que la presque totalité de l'isomère β demeure en solution dans la liqueur mère.

Avant d'aborder la description du mode opératoire utilisé, il m'a paru nécessaire, pour la clarté même de mon exposé, de rappeler brièvement le procédé de séparation des β -glycérophosphates tel que l'ont établi P. Karrer et H. Salomon et d'indiquer les modifications qui y ont été apportées au cours de ce travail.

Procédé de séparation des β -glycérophosphates à l'état de sel double.

P. Karrer et H. Salomon, dans leurs recherches sur l'hydrolyse des lécithines sous l'action de l'eau de baryte (21) obtiennent le sel double de formule



par simple mélange d'une solution de nitrate de baryum à la solution de glycérophosphates de baryum à étudier.

Le monoester β -glycérophosphorique, ainsi isolé, est ensuite régénéré du sel double, sous forme d'une solution d'acide β -glycérophosphorique pure, caractérisable par son inactivité optique.

Dans le cas présent, l'application de cette méthode aux eaux-

mères enrichies en β -glycérophosphate de sodium par la cristallisation préalable d'une partie de l' α -glycérophosphate de sodium, pose un double problème.

Tout d'abord, cette méthode nécessite la transformation préalable des sels de sodium en solution dans les eaux-mères, en sels de baryum solubles. C'est là une opération assez longue et délicate qui risque de diminuer notablement le rendement et d'alourdir considérablement le mode opératoire. Il était donc intéressant de chercher à voir si la précipitation du sel double ne pouvait être obtenue *par addition directe de la solution de nitrate de baryum à notre solution de glycérophosphates de sodium elle-même*, sans qu'il soit besoin de passer par l'intermédiaire du sel de baryum.

Des expériences préliminaires m'ont permis de constater que cette précipitation directe est toujours possible dès lors que la solution est suffisamment riche en sel β , ce qui est le cas pour nos eaux-mères qui contiennent 1 partie de β pour 2 d' α : 2 molécules de β -glycérophosphate de sodium (612 g) nécessitent 3 molécules de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ (783 g) dont 2 servent à transformer le sel de sodium β en sel de baryum β et 1 à former le sel double.

En second lieu, la régénération, à partir du sel double obtenu, d'un acide glycérophosphorique optiquement inactif est ici sans signification, puisque nous sommes partis d'un α -glycérophosphate de sodium racémique. J'ai donc préféré à la méthode de régénération de P. Karrer et H. Salomon, *celle de O. Bailly et J. Gaumé* (22) qui aboutit à l'isolement de β -glycérophosphate de sodium cristallisé, lequel est, comme le notent les auteurs, *le seul sel vraiment caractéristique du monoester β* . Elle consiste essentiellement : « à précipiter le baryum du sel double de Karrer et Salomon à l'état de Co_3Ba , par action de Co_3Na_2 , filtrer pour éliminer Co_3Ba , précipiter du filtrat le monoester β -glycérophosphorique à l'état de sel de calcium par action de Cl_2Ca en présence d'alcool et repasser par double décomposition avec Co_3Na_2 du β -glycérophosphate de calcium au β -glycérophosphate de sodium ». Notons d'ailleurs que cette régénération, très intéressante certes, puisqu'elle permet d'obtenir le β -glycérophosphate de sodium lui-même, n'est cependant pas indispensable pour prouver l'existence de sel β , car la formation de sel de Karrer et Salomon est par elle-même suffisamment caractéristique de la présence de β monoester dans les liqueurs.

Isolement et caractérisation du β -monoester résultant de la transposition.

Le mode opératoire qui m'a permis d'isoler le β -glycérophosphate de sodium résultant de la transposition inverse de celle étudiée précédemment comporte en conséquence trois stades principaux : un enrichissement du mélange résultant de la transposition en isomère β au moyen de deux cristallisations successives, la précipitation directe de cet isomère à l'état de sel double de Karrer et Salomon, la régénération, à partir de ce dernier, du β -glycéro-

phosphate de sodium cristallisé d'après la technique décrite par O. Bailly et J. Gaumé.

Technique. — 400 g d' α -glycérophosphate de sodium sont dissous dans 4000 cm³ d'eau distillée et la solution obtenue, additionnée de 400 cm³ d'acide sulfurique pur, est portée à l'ébullition pendant 15 m avec précaution afin d'éviter toute surchauffe locale.

Un dosage de l' α -glycérophosphate restant, pratiqué à ce moment, indique que la transposition a bien atteint sa valeur limite :

Prise essai 1 cm³, sel α dosé = 0,077 g correspondant à 0,87 mol. α pour 1 mol. α mise en jeu.

La liqueur est additionnée d'un léger excès de carbonate de baryum (1480 g) pour éliminer l'acide sulfurique (*). On agite de temps en temps, on filtre à la trompe après 48 h de contact et on épuise à plusieurs reprises à l'eau bouillante le volumineux précipité obtenu.

1° *Enrichissement de la solution en β -monoester.* — Les liqueurs, évaporées à 500 g, refroidies, amorcées par addition de quelques cristaux de sel α et abandonnées à la glacière ne tardent pas à cristalliser. Au bout de 48 h, les cristaux, recueillis sur Buchner, sont essorés avec précaution et lavés avec 10 cm³ d'alcool méthylique à 70 0/0 à deux reprises. On recueille ainsi 167 g d' α -glycérophosphate pur (98,8 0/0 d' α par la méthode de P. Fleury et R. Paris).

Les eaux-mères, évaporées à un poids de 250 g et abandonnées une seconde fois comme ci-dessus et pendant plusieurs jours à la cristallisation, laissent encore déposer 79,50 g de cristaux qui se révèlent à l'analyse formés de 95,6 0/0 d' α -glycérophosphate de sodium.

La liqueur restante est complétée à 200 cm³. L'analyse y indique une quantité globale de monoesters (exprimés en monoester α) de 96 g, dont 60 g d' α pour 34 g de β ;

Dosage volumétrique : prise essai 1 cm³ — SO₄H₂ consommé pour passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'héliantine : 14,8 cm³.

Dosage à l'acide périodique : prise essai 0,2 cm³ — IO₄H N/10 consommé : 3,8 cm³.

2° *Précipitation du β -monoester à l'état de sel double de P. Karrer et H. Salomon.* — A cette liqueur, est ajoutée une solution soigneusement refroidie de 43,50 de nitrate de baryum dans 455 cm³ d'eau (**). On amorce la cristallisation par frottement à l'aide d'une

(*) 400 cm³ SO₄H₂ pur pèsent 73,20 g, il faudrait donc ici théoriquement en tenant compte de ce que l'acide utilisé est de titre 98 0/0.

$$\frac{197 \times 73,2 \times 98}{98 \times 100} = 1448 \text{ g CO}_3\text{Ba}$$

(**) 306 g. de β -glycérophosphate de sodium demandent 391,50 g de nitrate de baryum, 34 g demanderont : $\frac{391,5 \times 34}{306} = 43,50 \text{ g de (NO}_3)_2\text{Ba}$ qu'il faudra au moins $43,5 \times 15 = 652 \text{ cm}^3$ d'eau pour ma solution (vu sa solubilité qui est de 1 p. dans 15 p. d'eau à nécessité d'opérer sur un volume total de 655 cm³ d'eau.

baguette et l'on abandonne 24 h à la température ordinaire. On peut ainsi recueillir après lavage avec très peu d'eau et dessiccation 43,25 g de sel de P. Karrer et H. Salomon (rendement théorique 44,20, compte tenu de la solubilité de 0,8 0/0).

Analyse : prise d'essai 0 20 g — SO_4Ba obtenu 0,1600 correspondant à Ba 0/0 47,03
Ba 0/0 calculé 47,05

3° *Régénération du β -glycérophosphate de sodium suivant la technique de O. Bailly et J. Gaumé.* — 39,77 g de sel de P. Karrer sont délayés dans 200 cm^3 d'eau. On porte au B.-M. bouillant et on ajoute 14,50 g de carbonate de sodium anhydre (si le mélange était fait à froid, le carbonate de baryum serait intiltrable). Au bout d'1 h, on filtre sur Buchner, après addition d'une trace de cellite. Le liquide additionné d'1 g de $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{OH}_2$ dissous dans quelques cm^3 d'eau, abandonne un léger précipité de phosphate tricalcique, dû à la présence de traces d'acide phosphorique libérées au cours de la transposition et que l'on élimine par filtration. Le filtrat, additionné de la quantité complémentaire de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{OH}_2$, soit 19 g, puis peu à peu d'un égal volume d'alcool à 95°, laisse déposer un abondant précipité de glycérophosphate de calcium qui, recueilli à la trompe, essoré, lavé au moyen d'alcool à 45° et séché, pèse exactement 15 g. Pour repasser finalement de ce sel au sel de sodium, on le délaye dans une centaine de cm^3 d'eau distillée, porte le mélange au B.-M. bouillant et l'additionne de 7,40 g de carbonate de sodium anhydre. Au bout d'1 h, on laisse refroidir et filtre à la trompe. Le filtrat, concentré à 30 g, cristallise spontanément. Après abandon d'une nuit à la glacière, les cristaux sont recueillis et séchés. On obtient ainsi 18 g d'un sel magnifiquement cristallisé que l'analyse identifie d'une façon certaine au β -glycérophosphate de sodium.

4° Caractérisation du sel obtenu. — A. Dosage acidimétrique.

Prise essai 0,306 g. — Quantité de SO_4H_2 N/10 nécessaire pour passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'héliantine : 10,05 cm^3 (calculée pour le sel β : 10 cm^3).

B. *Détermination de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ et de P.* — $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ a été déterminé par simple calcination et P a été dosé poudéralement à l'état de $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

0/0	Trouvé	Calculé pour :	
		Sel α à 6 OH_2	Sel β à 5 OH_2
P	10,05	9,56	10,13
$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$	43,37	41,04	43,46
$\text{PO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot n\text{OH}_2$	23,06	24,36	23
$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$			

C. Dosage à l'acide periodique de P. Fleury et R. Paris.

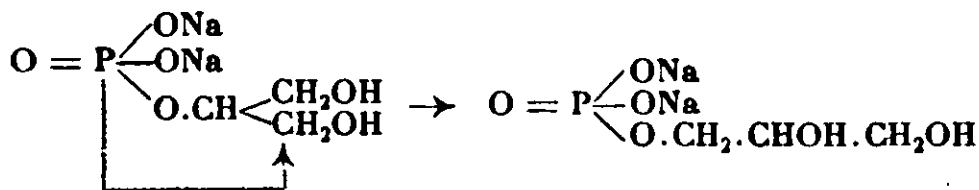
Prise essai : 0,10 g, acide périodique N/20 consommé : néant,

le sel ne contient donc pas de sel α .

En résumé. — Il résulte de cet exposé que l'action isomérisante exercée, en solution aqueuse et à la température de l'ébullition, par les acides forts, sur les glycérophosphates, est une réaction d'équilibre chimique, permettant non seulement le passage des β -aux α -glycérophosphates, mais aussi le passage inverse. Dans cette dernière alternative toutefois, le rendement très faible dépasse à peine 10 0/0 et le procédé de choix pour passer des α - aux β -glycérophosphates demeure celui imaginé par O. Bailly et J. Gaumé (3), rappelé au début de ce chapitre.

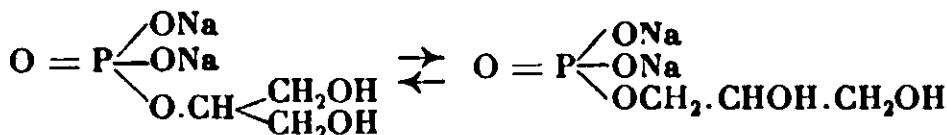
CONCLUSIONS (*).

La première partie de ce travail m'a permis d'établir que l'on peut, avec des rendements de 90 0/0 environ, passer des β - aux α -glycérophosphates en portant simplement, et pendant un certain laps de temps, à l'ébullition leur solution aqueuse additionnée d'un acide fort :



Le passage ainsi réalisé n'est pas le résultat d'une hydrolyse suivie de resynthèse, mais constitue bien une transposition intramoléculaire vraie par migration du radical PO_4^- le long de la chaîne carbonée de la position β - à la position α .

L'étude cinétique de cette transposition démontre qu'elle forme, en réalité, un système réversible :



qui atteint son équilibre lorsqu'à 1 molécule de β -glycérophosphate de sodium mis en œuvre correspond 0,87 mol d' α -glycérophosphate et qui obéit à la loi des réactions monomoléculaires réversibles, en sorte que :

$$K = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{0.87}{0.87 - x}$$

Cette constante de vitesse K est sensiblement proportionnelle à la quantité et à la force de l'acide présent qui agit ici comme catalyseur. La transposition est donc sous la dépendance de la concentration en ions H^+ de la solution et n'apparaît que si le p_{H} est inférieur à 3 environ.

La réversibilité de la réaction de transposition s'est trouvée encore confirmée par l'isolement de la petite quantité de β -glycérophosphate de sodium qui résulte du passage de l' α - au β -monoester, inverse du précédent.

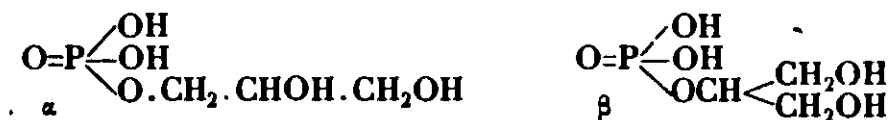
(*) La bibliographie relative à ce 1^{er} mémoire sera publiée à la fin du 4^e mémoire.

N° 29. — Recherches sur la transposition et l'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol. II. Hydrolyse des β - et α -glycérophosphatea; par M^{lle} M. C. BAILLY.

(31.7.1941.)

Pour des acidités plus faibles que $p_H 3$, l'hydrolyse du β - ou de l' α -glycérophosphate se produit seule (à l'exclusion de toute transposition) suivant le loi des réactions monomoléculaires irréversibles et le β -monoester est hydrolysé environ deux fois plus vite que l' α -monoester. La vitesse d'hydrolyse croît avec l'acidité tant que le p_H reste supérieur à 3 environ. Dès que le $p_H < 3$, la vitesse décroît tandis que la transposition apparaît.

L'hydrolyse des monoesters α - et β -glycérophosphoriques a été étudiée en 1916 par O. Bailly (23) qui n'a pû déceler aucun écart sensible entre les vitesses d'hydrolyse de ces deux formes :



malgré leur notable différence de constitution.

Cette anomalie, assez surprenante au premier abord, s'explique facilement à la lumière du phénomène de transposition qui a fait l'objet du chapitre précédent. Nous avons vu, en effet, que sous l'influence des acides forts en solution étendue et à la température de l'ébullition, le β -glycérophosphate de sodium est transformé en α -glycérophosphate suivant une réaction d'équilibre chimique. Par ailleurs, des expériences, effectuées sur une solution d'acide β -glycérophosphorique N/10, m'ont permis d'établir que la solution aqueuse d'acide β -glycérophosphorique, portée à l'ébullition, subit spontanément cette même migration limitée par la migration inverse.

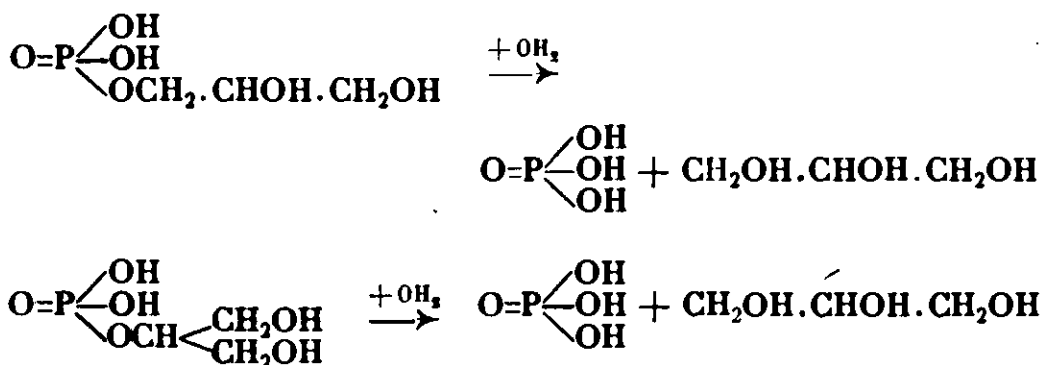
Il en résulte, qu'en fait, dans l'étude de l'hydrolyse des monoesters α et β qu'il poursuivait sur les acides α - et β -glycérophosphoriques, O. Bailly, par suite de la transposition précédente, ne mesurait que la constante d'hydrolyse d'un mélange en proportions invariables de l'une et l'autre forme, et non pas celle de l'isomère utilisé.

Il était donc intéressant de reprendre cette étude en se plaçant dans des conditions telles que la transposition ne pût se produire. Ce sera là l'objet de ce présent chapitre.

I. HYDROLYSE DES MONOESTERS α - ET β -GLYCÉROPHOSPHORIQUES ETUDE CINÉTIQUE

Les expériences, exposées précédemment et relatives à l'influence de la concentration de l'acide sur la vitesse de transpo-

sition des glycérophosphates, mettent en évidence l'absence de toute migration moléculaire, dès lors que la quantité d'acide utilisée reste inférieure à une certaine valeur minima, variable avec les acides, mais telle que le p_H de la liqueur soit de 3 environ. Il y a, alors, simplement hydrolyse de la molécule :



Dans ces conditions, il doit être possible, en opérant sur des liqueurs de p_H supérieur à 3, de trancher le problème des vitesses d'hydrolyse respectives des monoesters α - et β -glycérophosphoriques.

En fait, les expériences qui vont suivre, poursuivies sur une solution aqueuse de glycérophosphate de sodium acidifiée par la quantité d'acide sulfurique théoriquement nécessaire pour libérer le sel acide ($p_H = 3,62$), m'ont permis d'établir que les monoesters α - et β -glycérophosphoriques n'ont effectivement pas même vitesse d'hydrolyse, conformément à ce qui semblait logique et contrairement à ce qui était admis jusqu'ici : le β -monoester est hydrolysé environ deux fois plus vite que l' α -monoester.

Etude expérimentale.

Technique. — Dans une série de petits ballons, surmontés d'un réfrigérant à reflux, on porte à l'ébullition un mélange composé de 3,06 g de β -glycérophosphate de sodium (ou de 3,24 g d' α -glycérophosphate de sodium), de 10 cm³ d'acide sulfurique N et de 90 cm³ d'eau distillée. Après des temps différents, le contenu de chaque ballon, rapidement refroidi sous un courant d'eau, est complété à 200 cm³ et l'on procède au dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (sur 50 à 150 cm³ suivant l'importance de l'hydrolyse), puis au dosage de la glycérine (sur 5 ou 10 cm³) par la méthode à l'acide periodique de P. Flenry et R. Paris.

Calculs. — 1° Si p est le nombre de gr de P libérés pour 1 molécule de sel mise en jeu, le taux de l'hydrolyse est, comme il a été vu précédemment, de :

$$y \text{ mol} = \frac{p}{31} \text{ molécule de monoester.}$$

2° Soit, d'autre part, V le volume d'acide periodique $M/20$ consommé par 10 cm^3 de la liqueur.

Dans le cas du monoester β , la quantité de glycérine, ainsi dosée, correspond à une hydrolyse de :

$$y \text{ mol} = \frac{0,1 V}{2} \text{ pour 1 mol de monoester.}$$

puisque 1 mol de glycérine consomme 2 fois plus d'acide periodique que 1 mol d' α -glycérophosphate.

Dans le cas du monoester α (*), la détermination du taux d'hydrolyse par cette méthode est beaucoup plus incertaine, car V représente les volumes d'acide periodique consommés à la fois par le monoester α restant et par la glycérine. En tenant compte de la remarque ci-dessus, on peut cependant écrire :

$$0,1 V = (1 - y) + 2y = (1 + y) \text{ mol.}$$

d'où $y \text{ mol} = 0,1 V - 1$ pour 1 mol mise en œuvre, formule qui ne peut présenter quelque exactitude que pour des valeurs de y suffisamment élevées.

De toutes façons, les deux valeurs obtenues pour y , à partir des quantités d'acide phosphorique et de glycérine libérés, doivent évidemment coïncider puisqu'aucune transposition ne doit se produire dans les conditions choisies. La première méthode présente d'ailleurs une précision beaucoup plus grande que la seconde (3 décimales environ au lieu de 2).

Résultats expérimentaux. — J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

I. Hydrolyse du β -monoester.

	Temps (min)	15	30	60	120	485
y {	à partir de la glycérine..	0,04	0,08	0,125	0,25	0,66
	à partir de PO_4H_3	0,0358	0,0779	0,1231	0,2420	0,6594

II. Hydrolyse de l' α -monoester.

	Temps (min)	15	30	60	120	430
y {	à partir de la glycérine..				0,12	0,35
	à partir de PO_4H_3	0,0168	0,0384	0,0618	0,127	0,3639

Les monoesters α - et β -glycérophosphoriques n'ont donc pas les mêmes vitesses d'hydrolyse : les expériences qui précèdent font au contraire apparaître une notable différence entre elles, tout en permettant de s'assurer de l'absence de transposition dans les conditions choisies.

Etude théorique.

Soit y mol le taux de monoester β hydrolysé au temps t , à partir d'une molécule de monoester mise en jeu.

(*) Il faut toujours opérer sur 5 cm^3 , parfois même moins.

On a le tableau suivant :

	t	0	t
y	0	y	
Monoester	1	$1 - y$	

Si l'on appelle c la constante de vitesse d'hydrolyse du glycérophosphate de sodium (la lettre k étant réservée pour l'étude de la transposition), la vitesse de l'hydrolyse au temps t est égale à :

$$\frac{dy}{dt} = c (1 - y) \quad (\text{I})$$

En intégrant et en tenant compte de ce que pour $t = 0$ $y = 0$, on a finalement :

$$\text{Log } (1 - y) = - ct \quad (\text{II}) \quad \text{ou} \quad c = - \frac{1}{t} \text{Log } (1 - y) \quad (\text{III})$$

$$\text{soit en logarithmes ordinaires : } c = \frac{-2,303 \log (1 - y)}{t} \quad (\text{IV}).$$

Calcul d'erreur. — Pour quelle valeur de y , l'erreur dc sur c sera-t-elle minima ?

Par différentiation, la formule II nous donne :

$$\frac{dc}{c} \leq \left| \frac{dt}{t} \right| + \left| \frac{d \text{Log } (1 - y)}{\text{Log } (1 - y)} \right|$$

soit, tons calculs faits :

$$\frac{dc}{c} \leq \left| \frac{dt}{t} \right| + \left| \frac{dy}{(1 - y) \text{Log } (1 - y)} \right|$$

L'erreur sera donc très grande lorsque le temps sera court ($t = 0$ $\text{Log } (1 - y) = 0$), ou lorsque la réaction tendra à devenir totale ($1 - y = 0$).

Si l'on suppose exacte la mesure du temps, l'erreur est minima pour une valeur de y telle que soit maxima l'expression :

$$f(y) = (1 - y) \text{Log } (1 - y)$$

cette condition est réalisée pour $f'(y) = \text{Log } (1 - y) + 1 = 0$

soit : $\text{Log } (1 - y) = -1 \quad 1 - y = e^{-1} = 0,368$

ou $y = 0,632$ ce qui correspond très sensiblement dans le cas du sel β à l'expérience de temps $t = 485$ m ($y = 0,659$).

Application à l'hydrolyse des β - et α -monoesters. — En portant dans la formule IV, les valeurs expérimentales de y , fournies par l'étude précédente, on obtient les deux tableaux suivants :

I. *Hydrolyse du β -monoester.*

t	15 m	30 m	60 m	120 m	485 m
y	0,0358	0,0770	0,1231	0,242	0,6394
c_β	0,00243	0,00269	0,00218	0,00230	0,00222

II. *Hydrolyse de l' α -monoester.*

t	15 m	30 m	60 m	120 m	420 m
y	0,0168	0,0384	0,0618	0,127	0,3639
c_α	0,00113	0,00130	0,00104	0,00113	0,00107

Les valeurs, ainsi calculées pour c_β et c_α , peuvent être considérées comme constantes, aux erreurs d'expérience près. Nous adopterons pour elles les chiffres obtenus en faisant la moyenne des trois dernières, soit :

$$c_\alpha = 0,00108 \qquad c_\beta = 0,00220$$

qui se trouvent coïncider très sensiblement avec les valeurs de c_α et de c_β correspondant aux expériences qui présentent un minimum d'erreur ($t = 485$ m pour β et $t = 420$ m pour α).

La formule III permet de calculer le temps nécessaire pour assurer l'hydrolyse de la moitié du monoester mis en jeu :

$$t_{1/2} = \frac{-\text{Log } 1/2}{c} = \frac{\text{Log } 2}{c}$$

$$\text{soit } t_{\beta/2} = \frac{2,303 \times 0,30103}{0,00220} = 315 \text{ m } 8 \text{ s ou } 5 \text{ h } 15 \text{ m } 8 \text{ s}$$

$$\text{et } t_{\alpha/2} = \frac{2,303 \times 0,30103}{0,00108} = 642 \text{ m } 55 \text{ s ou } 10 \text{ h } 41 \text{ m } 55 \text{ s}$$

Ainsi, non seulement les vitesses d'hydrolyse des monoesters α - et β -glycérophosphoriques sont différentes, mais, dans les conditions d'acidité choisies, le β -glycérophosphate de sodium, ester d'une fonction alcool secondaire, est hydrolysé environ deux fois plus vite que l' α -glycérophosphate de sodium, ester d'une fonction alcool primaire.

$$\text{On a en effet } \frac{c_\alpha}{c_\beta} = \frac{0,00108}{0,00220} = 0,49$$

*Application à la détermination des proportions
de monoester α - et β -coexistant dans un mélange.*

Si l'on hydrolyse un mélange d' α - et de β -monoester, le dosage de l'acide phosphorique libéré après un temps t doit permettre, étant donné la notable différence des constantes de vitesse, de déterminer les proportions dans lesquelles les deux isomères existaient primitivement dans le mélange.

En effet, d'après les tableaux ci-dessus, en 2 h d'hydrolyse dans les conditions d'acidité choisies, 1 molécule de β -glycérophosphate

de sodium (PM = 306) libère 0,242 mol d'acide phosphorique, alors que 1 molécule d' α -glycérophosphate de sodium (PM = 324) en libère 0,127 mol, ce qui correspond respectivement à :

$$\frac{0,242 \times 31}{306} = 0,0245 \text{ g de P pour 1 g de } \beta$$

$$\frac{0,127 \times 31}{324} = 0,01215 \text{ g de P pour 1 g d'}\alpha$$

Soit m g le poids de la prise d'essai d'un mélange formé de a g d' α -glycérophosphate de sodium et de b g de β -glycérophosphate de sodium. Si, d'autre part, p est le nombre de g de P dosés dans la liqueur d'hydrolyse de cette prise d'essai, après 2 h, on a, *en admettant que chacun des sels se comporte comme s'il était seul et conserve sa constante de vitesse propre* :

$$m \text{ g} = a + b$$

$$p \text{ g} = 0,01215 a + 0,0245 b \quad (1)$$

système de deux équations dont il est facile de tirer les valeurs de a et b dès lors que m et p sont connus.

En conséquence, la méthode suivante doit permettre de déterminer les proportions respectives a et b d' α - et de β -glycérophosphates de sodium existant dans un mélange donné :

1,575 g de mélange (*) sont dissous dans 45 cm³ d'eau distillée et la solution obtenue, additionnée de 5 cm³ d'acide sulfurique N, est portée à l'ébullition pendant 2 h dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement sous un courant d'eau, la liqueur est complétée à 100 cm³ et l'on procède au dosage de l'acide phosphorique (sur 30 cm³).

Les valeurs de a et b seront telles que :

$$1,575 = a + b$$

$$p = 0,01215 a + 0,0245 b \quad (2)$$

Cette technique appliquée à des mélanges connus a fourni des résultats très satisfaisants : le poids de P dosé coïncide, en effet, aussi exactement que possible avec le poids de P théorique, calculé à partir des données de l'expérience par la formule 2.

Mélange réalisé		Prise d'essai		P ₂ O ₅ .Mg ₂ pesé pour 80 cm ³	pour 1,575 g de mélange	
α	β	α	β		P dosé	P calculé par 2
1	3	0,394	1,181	0,0945	0,0330	0,03276
2	2	0,7875	0,7875	0,0820	0,0286	0,02886
3	1	1,151	0,394	0,0730	0,0234	0,02402

(*) Aux conditions de dilution et d'acidité choisies correspondent 1,53 g de β -monoester pur, ou 1,62 g d' α -monoester pur : j'ai donc adopté ici pour valeur de la prise d'essai un poids $m = \frac{1,62 + 1,53}{2}$, moyenne de ces deux valeurs extrêmes.

Elle peut donc être considérée comme un véritable procédé de dosage des quantités d' α - et de β -glycérophosphates de sodium existant dans un mélange des deux sels.

Toutefois, notons que son intérêt pratique est actuellement beaucoup plus restreint qu'il ne l'eût été avant la mise au point des méthodes de P. Fleury et R. Paris d'une part et de P. Karrer et H. Salomon d'autre part, puisque, par celles ci, il est maintenant possible de doser directement sur le mélange les quantités d' α et de β -monoesters présentes.

II. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE UTILISÉ SUR LES VITESSES D'HYDROLYSE DES α - ET β -MONOESTERS

Les expériences qui vont suivre, ont pour but de déterminer dans quelle mesure les vitesses d'hydrolyse des α - et β -monoesters glycérophosphoriques dépendent de la quantité d'acide utilisée.

En fait, elles m'ont permis d'établir que :

1° Ces vitesses croissent avec l'acidité du milieu pour atteindre un maximum au voisinage de p_H 3, acidité à partir de laquelle elles décroissent, tandis qu'apparaît la transposition. Dans le cas où l'acide utilisé est un acide fort tel que l'acide chlorhydrique, elles sont sensiblement proportionnelles à la quantité d'acide présente (si $M < 4 \text{ cm}^3$);

2° Les vitesses respectives des deux isomères augmentent à peu près suivant une même proportion avec la quantité d'acide en sorte que $0,40 < \frac{c_\alpha}{c_\beta} < 0,50$ quel que soit l'acide utilisé.

Etude expérimentale.

Technique. — On porte à l'ébullition, pendant 2 h, dans une série de petits ballons surmontés d'un réfrigérant à reflux des mélanges composés de 1,53 g de β -glycérophosphate de sodium (ou de 1,62 g d' α -glycérophosphate de sodium), de $M \text{ cm}^3$ d'acide normal et de la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à 50 cm^3 . Au bout de ce temps, le contenu de chaque ballon, rapidement refroidi sous un courant d'eau, est complété à 100 cm^3 et on procède, comme précédemment sur la liqueur aux dosages d'acide phosphorique et de glycérine.

Soit p g le poids de P libéré pour 1 mol mise en jeu et $V \text{ cm}^3$ la quantité d'acide periodique consommée par 10 cm^3 de la liqueur, ou a ici encore :

$$y \text{ mol} = \frac{p}{31} \text{ pour 1 mol mise en jeu (à partir du dosage de P).}$$

$$\text{pour le } \beta\text{-monoester } y = \frac{0,1 V}{2} \text{ pour 1 mol}$$

$$\text{pour l'}\alpha\text{-monoester } y = 0,1 V - 1 \text{ pour 1 mol (à partir du dosage de glycérine).}$$

Résultats. — Des expériences effectuées en présence d'acide chlorhydrique (acide fort) et d'acide acétique (acide faible), m'ont fourni les résultats suivants :

I. Acide chlorhydrique (*).

Mcm ³	0,5	1	2	3	4	5	6	7,5
p _H	7,13	6,80	6,32	5,92	5,45	4,05	2,16	1,66
Transp.....	0	0	0	0	0	0	0,01	0,20
y _β	0,026	0,060	0,125	0,180	0,230	0,270	0,27	0,20
Transp.....		0	0	0	0	0	+	+
y _α		0,0285	0,0582	0,0840	0,097	0,110		

II. Acide acétique.

Mcm ³	1	2	3	4	5	8	10	20	25	40	50
p _H	6,80	6,38	6	5,72	5,35	4,60	4,80	4,07	4,01	3,77	3,63
Transp.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y _β	0,07	0,11	0,16	0,21	0,24	0,26	0,26	0,27	0,25	0,24	0,22
Transp.....	0				0		0	0			0
y _α					0,11		0,12	0,12			0,103

Ces expériences mettent en évidence les faits suivants :

1° Pour une même acidité, la quantité de β-monoester hydrolysée est toujours supérieure à la quantité d'α-monoester hydrolysée pendant le même temps ;

2° L'hydrolyse qui est nulle en l'absence d'acide, croît avec l'acidité du milieu tant que celle-ci n'atteint pas un p_H voisin de 3 (apparition de la transposition), au delà duquel elle décroît. Pour des p_H très voisins et supérieurs à 5,5, l'hydrolyse est sensiblement la même, qu'elle soit obtenue avec l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique : la valeur de la constante d'hydrolyse semble donc sous la dépendance du p_H de la solution (voir courbe ci-jointe), au moins pour des p_H > 4.

Dans le cas où l'acide utilisé est l'acide chlorhydrique, acide fort, le taux de l'hydrolyse est à peu près proportionnel à la quantité d'acide présente pour des quantités d'acide inférieures à 4 cm³ HCl, de sorte que l'on a $\gamma = My_1$ (avec γ_1 = hydrolyse pour M = 1).

Mcm ³	1	2	3	4
$\frac{y_\beta}{y_{\beta_1}}$	1	$\frac{0,125}{0,06} = 2,08$	$\frac{0,18}{0,06} = 3$	$\frac{0,23}{0,06} = 3,8$
$\frac{y_\alpha}{y_{\alpha_1}}$	1	$\frac{0,0582}{0,0285} = 2,05$	$\frac{0,084}{0,0285} = 2,96$	$\frac{0,097}{0,0285} = 3,4$

Etude théorique.

Aux résultats expérimentaux ci-dessus, correspondent les constantes de vitesses suivantes ;

(*) Courbe p. suivante.

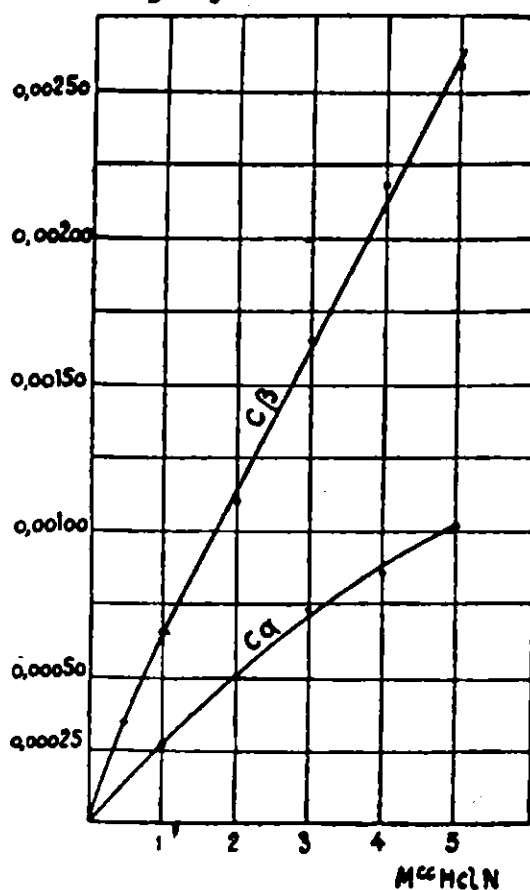
I. Acide chlorhydrique.

1° Hydrolyse du β -glycérophosphate de sodium.

Mcm ³	pH	Transp.	γ	c_{β}	$t_{\beta,1/2}$
0,5	7,13	0	0,026	0,000219	52 h 45 m
1	6,80	0	0,060	0,000515	22 h 26 m
2	6,32	0	0,125	0,001113	10 h 22 m
3	5,92	0	0,180	0,001654	6 h 50 m
4	5,45	0	0,230	0,00219	5 h 17 m
5	4,05	0	0,27	0,002623	4 h 24 m
6	2,06	0	0,27		
7,5	1,66	0,12	0,22		

2° Hydrolyse de l' α -glycérophosphate de sodium.

Mcm ³	pH	Transp.	γ	c_{α}	$t_{\alpha,1/2}$
1	6,80	0	0,0285	0,000241	47 h 57 m
2	6,32	0	0,0582	0,000500	23 h 6 m
3	5,92	0	0,0840	0,000731	15 h 48 m
4	5,45	0	0,097	0,000858	13 h 26 m
5	4,05	0	0,117	0,001037	11 h 8 m
7,5	1,66	+			

C⁵⁰ d'hydrolyse en fonction de l'acidité.

II. Acide acétique.

1° Hydrolyse du β -glycérophosphate.

Mcm ³	pH	Transp.	γ	c_β	$t_{\beta,1,2}$
1	6,80	0	0,07	0,000605	19 h 6 m
2	6,38	0	0,11	0,000071	11 h 5 m
3	6	0	0,16	0,001743	6 h 37 m
4	5,72	0	0,21	0,001964	5 h 52 m
5-40	5,35	0	0,24	0,00228	5 h 3 m
	3,77		0,24		
8-10	4,60-4,80	0	0,26	0,00251	4 h 36 m
20	4,07	0	0,27	0,00263	4 h 23 m
25	4,01	0	0,25	0,00239	4 h 50 m
50	3,63	0	0,22	0,00207	5 h 35 m

3° Hydrolyse de l' α -glycérophosphate.

Mcm ³	pH	Transp.	γ	c_α	$t_{\alpha,1,2}$
5	5,35	0	0,11	0,000071	11 h 5 m
10	4,80	0	0,12	0,001065	10 h 51 m
20	4,07	0	0,125	0,001110	10 h 24 m
50	3,63	0	0,103	0,000006	12 h 45 m

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, pour $M \text{ cm}^3 < 4 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$, l'équation des constantes de vitesse en fonction de la quantité d'acide présente doit être, d'après la remarque précédemment faite :

$$c = -\frac{1}{t} \text{Log} (1 - \gamma_1 M) \text{ puisqu'alors } \gamma = M\gamma_1$$

En fait, elle se confond très sensiblement avec la droite :

$$c = \frac{\gamma_1}{t} M \quad \left\{ \begin{array}{l} c = 0,0005 M \text{ pour le } \beta\text{-monoester} \\ c = 0,00024 M \text{ pour l'}\alpha\text{-monoester} \end{array} \right.$$

à condition que M soit suffisamment petit (développement en série de :

$$-\text{Log} (1 - \gamma_1 M) : \gamma_1 M + \frac{\gamma_1^2 M^2}{2} + \dots + \frac{\gamma_1^n M^n}{n}$$

Enfin, pour des quantités d'acide données, les constantes d'hydrolyse des β - et α -monoesters sont dans un rapport qui varie de 0,39 à 0,45 environ.

Acide chlorhydrique	M	2	3	4	5
	$\frac{c_\alpha}{c_\beta}$	0,442	0,442	0,39	0,39
Acide acétique	M	5	10	20	50
	$\frac{c_\alpha}{c_\beta}$	0,43	0,429	0,422	0,44

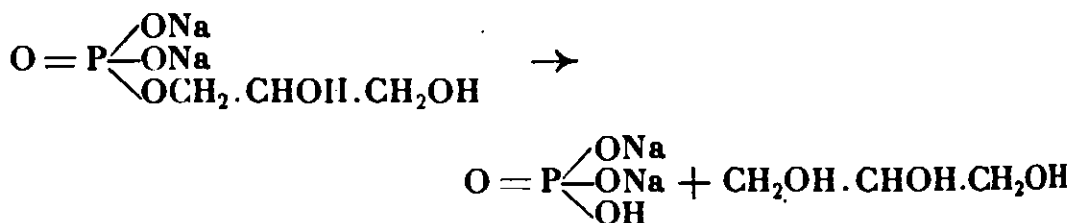
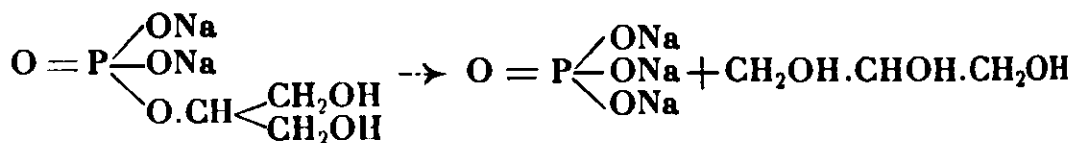
Le β -glycérophosphate est donc toujours hydrolysé un peu plus

de deux fois plus vite que l' α -glycérophosphate de sodium, quel que soit l'acide utilisé.

$$0,40 < \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} < 0,50$$

CONCLUSIONS.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'hydrolyse qui se produit seule, à l'exclusion de toute transposition pour des acidités plus faibles que $p_H 3$.



Elle s'effectue suivant la loi des réactions monomoléculaires irréversibles en sorte que :

$$c = -\frac{1}{t} \text{Log} (1 - \gamma)$$

Conformément à ce qui semblait logique et contrairement à ce qui était admis jusqu'ici, les monoesters α - et β -glycérophosphoriques n'ont pas même vitesse d'hydrolyse. Le β -monoester est hydrolysé environ deux fois plus vite que l' α -monoester :

$$0,40 < \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} < 0,50.$$

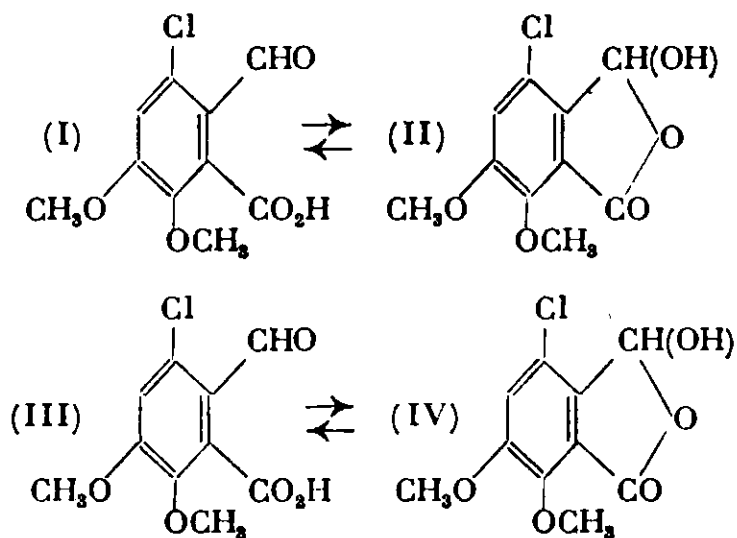
Les vitesses d'hydrolyse croissent avec l'acidité du milieu tant que le p_H reste supérieur à 3 environ : si l'acide est un acide fort, elles sont sensiblement proportionnelles à la quantité d'acide présente. Dès que le $p_H < 3$, les vitesses décroissent, tandis que la transposition apparaît. Il y a alors superposition des 2 phénomènes, au moins dans une certaine zone d'acidité.

**N° 30. — De l'acide chloro-opianique et ses dérivés ;
par BUU-HOI.**

(10.9.1941.)

L'auteur décrit la méthode de préparation et les propriétés de l'acide chloro-opianique. L'examen du comportement chimique de ce corps montre que, tout comme les substances de constitution analogue, il présente le phénomène de tautomérisme céto-lactolique, dont l'auteur avait déjà entrepris l'étude systématique.

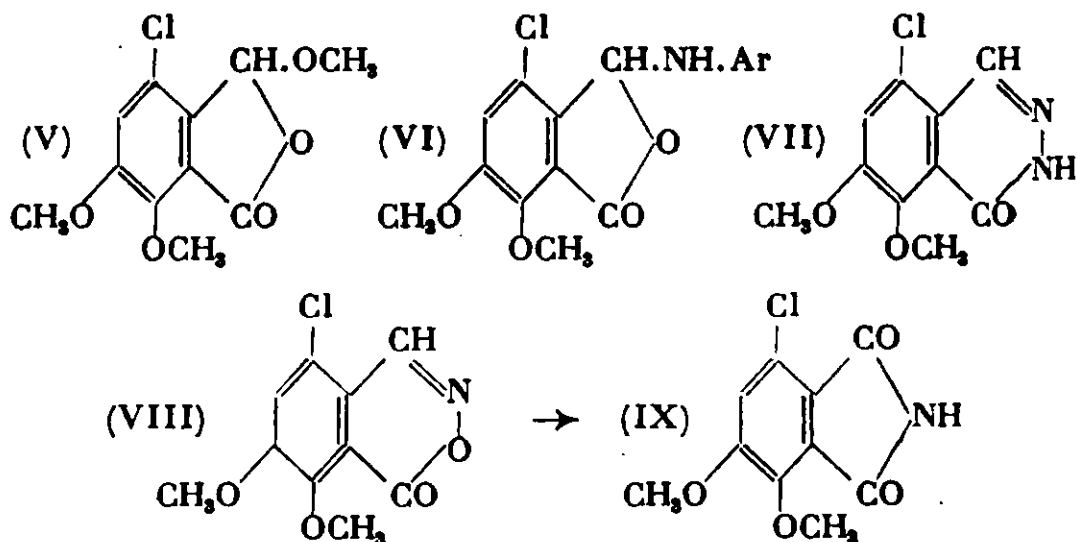
Si on examine la littérature chimique consacrée aux acides benzoïques possédant une fonction aldéhyde en ortho, on constate que de très nombreux travaux se rapportent à l'acide opianique (acide 5.6-diméthoxy-2-formyl-benzoïque). L'intérêt qu'on a porté à ce corps provient d'une part du fait que c'est un produit de dégradation de substances naturelles importantes (alcaloïdes du groupe de la narcotine et de l'hydrastine), d'autre part, de ce que l'acide opianique constitue une matière première particulièrement intéressante pour l'étude de la tautomérisme céto-lactolique qui caractérise les acides o-aldéhydes. L'acide opianique correspond en effet aux 2 formules différentes (I) et (II) :



De même, les acides bromo-opianique et nitro-opianique ont été aussi très étudiés de ce point de vue (1). Par contre, il est surprenant que l'acide chloro-opianique (III) n'ait fait l'objet d'aucune recherche depuis que Prinz (2) a très brièvement mentionné les circonstances de sa formation. Cet auteur n'a d'ailleurs donné que fort peu d'indications sur la préparation et les propriétés de son produit, et aucune preuve de sa constitution. Le présent travail a pour but de combler cette lacune.

L'acide chloro-opianique se forme avec une grande facilité

lorsqu'on traite une solution chaude d'acide opianique dans HCl concentré par du chlorate de potassium. Ses propriétés physiques et chimiques le rapprochent étroitement de l'acide bromo-opianique. Comme ce dernier, il donne aisément des pseudo-esters (V) par éthérisation directe. L'action des amines aromatiques primaires conduit, avec élimination d'eau, à des aniles, qui, en raison de leur insolubilité dans les solutions de carbonates alcalins, doivent plutôt être considérés comme des dérivés aminés (VI) de la méconine. L'hydrazine fournit une chloro-opiazone (VII) et l'hydroxylamine, un anhydride d'oxime (VIII) instable, qui se transpose en chloro-hémipinimide (IX) :



L'acide chloro-opianique se comporte ainsi exactement comme l'acide bromo-opianique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide chloro-opianique (I) ou (II).

5 g d'acide opianique sont dissous à chaud dans 100 cm³ de HCl concentré. On agite vigoureusement tout en ajoutant peu à peu 2,50 g de ClO_3K .

La réaction est vive, et, au bout de quelques secondes, il se forme un abondant précipité blanc. On laisse refroidir, on essore l'acide chloro-opianique, on le lave à fond à l'eau froide, et on le cristallise dans l'eau, ou mieux encore, dans l'acide acétique dilué. On obtient ainsi de fines aiguilles incolores fort peu solubles dans l'eau, même à chaud, très solubles dans l'alcool, fondant vers 208° avec décomposition, et se colorant en jaune vif par SO_4H_2 pur. Rendement : 5 g (théorie : 5,8 g).

Méthoxy-chloro-méconine (V).

2 g d'acide dissous dans 25 cm³ d'alcool méthylique contenant 4 gouttes de SO_4H_2 sont chauffés 2 h. à reflux, et on évapore la

moitié du solvant; par refroidissement, on a de longues aiguilles feutrées, qu'on recristallise dans l'alcool, où elles sont très solubles. F. 111°; coloration jaune immédiate avec SO_3H_2 .

Analyse Cl = 18,67 0/0. Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$ Cl = 18,73 0/0.

Chlorure de chloro-opianyle.

L'acide chloro-opianique, intimement mélangé avec PCl_5 , se transforme avec un violent dégagement de ClH , en chlorure d'acide, qui, à son tour, est facilement décomposé par l'eau avec régénération de l'acide.

3-phénylamino-chloroméconine (VI: Ar = C_6H_5).

0,70 g d'acide chloro-opianique et 1 g d'aniline dans 10 cm³ d'acide acétique sont chauffés à ébullition pendant 5 minutes. Par refroidissement, tout se prend en masse. On essore et cristallise le produit dans l'acide acétique. Cristaux brillants F. 180-181° (décomp.), lentement solubles dans la soude diluée à froid, insolubles dans les solutions froides de carbonates alcalins. Les rendements sont presque quantitatifs.

Analyse N = 4,76 0/0. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{NCl}$ N = 4,88 0/0.

o-tolylamino-chloroméconine (VI: Ar = CH_3 , C_6H_4).

Des poids égaux d'acide (I) et de toluidine-ortho sont chauffés à reflux pendant 15 min. dans l'acide acétique. On obtient des cristaux F. 198° (décomp.).

Analyse N = 4,65 0/0. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{NCl}$ N = 4,2 0/0.

β -naphthylamino-chloroméconine (VI: Ar = C_{10}H_7).

On ajoute une solution alcoolique de 1 g de β -naphthylamine à une solution alcoolique chaude de 0,50 g d'acide (I). Aussitôt, tout se prend en masse; on essore et recristallise dans l'acide acétique ou dans l'alcool. Petites touffes d'aiguilles très fines, dont le point de fusion instantané est d'environ 214°.

Analyse N = 3,62 0/0. Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{NCl}$ N = 3,79 0/0.

α -naphthylamino-chloroméconine (VI: Ar = C_{10}H_7).

Se prépare comme pour l'isomère β , mais avec des rendements moins bons. F. 217-220° (décomp.).

Analyse N = 4,12 0/0. Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{NCl}$ N = 3,79 0/0.

Chloro-opiazone (VII).

On chauffe une demi-heure à reflux un mélange de 1 g d'acide (I) 0,70 g de sulfate d'hydrazine, 1,50 g d'acétate de K dans 30 cm³ d'alcool dilué. Il se dépose de longues aiguilles feutrées incolores, très peu solubles dans l'alcool, facilement sublimables. On recristallise dans l'alcool. F. 241°. Le rendement est quantitatif.

Analyse N = 11,65 0/0. Calculé pour C₁₀H₈O₄N₂Cl N = 11,64 0/0.

Dérivé acétylé de (VII).

S'obtient en chauffant à reflux pendant 15 minutes la chloro-opiazone avec l'anhydride acétique. Par refroidissement, on a des aiguilles feutrées incolores, qu'on recristallise dans l'acide acétique. F. 176-177°.

Analyse N = 10,02 0/0. Calculé pour C₁₂H₁₀O₆N₂Cl N = 9,91 0/0.

Anhydride d'oxime (VIII).

On chauffe à reflux pendant 10 minutes 1 molécule de ClH, NH₂OH et 1 molécule d'acétate de K dans l'alcool à 80°. On refroidit la solution obtenue et on dilue avec de l'eau jusqu'à commencement de trouble: au bout de quelques heures, on obtient des cristaux très solubles dans le benzène, fondant vers 163-165°, avec resolidification (transposition en chloro-héminimide).

Analyse N = 6,2 0/0. Calculé pour C₁₀H₈O₄NCl N = 5,8 0/0.

Chloro-héminimide (IX).

On chauffe à reflux 1 g d'acide (I) en solution alcoolique avec 0,30 g de ClH, NH₂OH dissous dans un peu d'eau. Après quelques minutes d'ébullition, il se forme l'anhydride d'oxime précédemment décrit, qui se dépose même à chaud. On continue à chauffer pendant une heure encore: tout se redissout à nouveau. On verse dans l'eau et l'imide est cristallisé dans le benzène. Il se décompose par chauffage au-dessus de 230°, et fond instantanément à 236°. Les solutions dans la diméthylaniline sont jaune pâle, et les solutions sulfuriques sont jaune citron.

Analyse N = 5,88 0/0. Calculé pour C₁₀H₈O₄NCl N 5,8 0/0.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) BUU-HOI, C. R., 1941, **212**, 242. — BUU-HOI et Paul CAGNIANT, C. R., 1941, **212**, 268.

(2) PRINZ, J. für prakt. Chem. [2], 1881, **24**, 366.

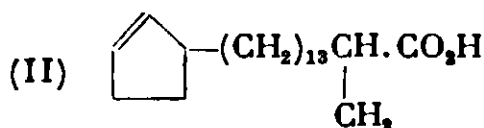
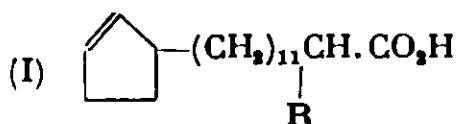
(Laboratoires de Chimie organique de la Sorbonne et de l'École Polytechnique à Paris).

**N° 31. — Nouvelles synthèses de chaulmoogroïdes ;
par BUU-HOÏ et Paul CAGNIANT.**

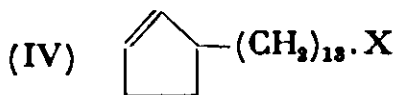
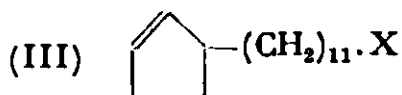
(28.9.1941.)

Continuant leur étude sur les acides gras supérieurs à chaînes ramifiées, les auteurs décrivent les méthodes de synthèse et les propriétés de nouveaux composés α -substitués, possédant un radical hydnocarpique ou chaulmoogrique.

Dans des travaux récents (1), nous avons décrit la méthode de synthèse et les propriétés de plusieurs acides chaulmoogriques appartenant au type (I), porteurs par rapport au carboxyle d'un radical carboné R, qui peut être linéaire ou cyclique, saturé ou éthylénique :

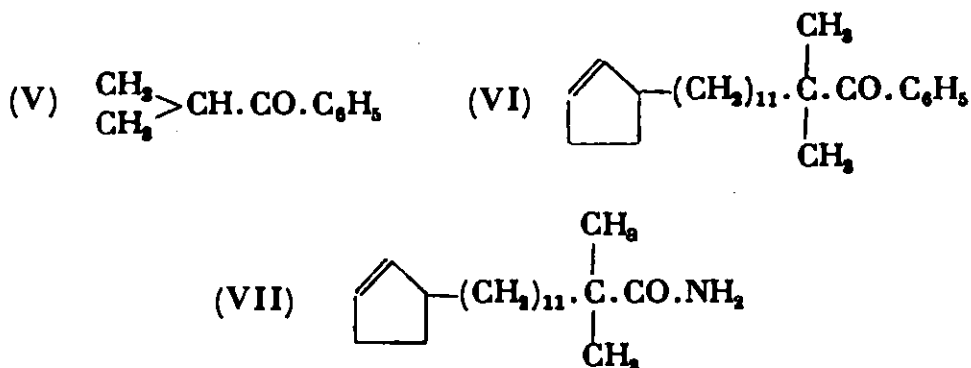


Ces acides sont obtenus plus ou moins facilement par la condensation des halogénures d'hydnocarpyle (III) avec divers malonates d'éthyle substitués. Dans le présent travail, nous étendons cette synthèse aux halogénures de chaulmoogryle (IV) et décrivons l'acide α -méthyl-chaulmoogrylacétique (II) et ses dérivés. Il est curieux de noter que les rendements des synthèses maloniques effectuées avec les halogénures d'hydnocarpyle sont en général très satisfaisants, alors qu'avec le chlorure de chaulmoogryle, on obtient des rendements très faibles (par exemple, nous n'avons pu préparer par cette méthode l'acide α - Δ_2 -cyclohexényl-chaulmoogrylacétique). Cette inégalité dans les réactivités de ces deux homologues est à rapprocher de la différence que présente le spectre d'absorption ultraviolette de l'acide chaulmoogrique (2) par rapport à celui de l'acide hydnocarpique.



On sait que beaucoup d'acides trialcoylacétiques supérieurs et leurs dérivés possèdent des propriétés physiologiques remarquables (acides phtioïque, $\alpha\alpha$ -diméthyl-laurique, etc.). Nous avons voulu préparer une substance de constitution analogue, mais renfermant de plus le radical chaulmoogrique. Nous avons fait notre profit de la méthode d'alcoylation des cétones découverte par Haller : nous avons pu condenser le bromure d'hydnocarpyle avec l'isopropylphénylcétone (V) préalablement sodée par l'amidure de sodium. A condition d'opérer dans le toluène, cette réaction permet d'obtenir avec d'excellents rendements, l' $\alpha\alpha$ -diméthyl-

chaulmoogrophénone (VI), qui, par une action ultérieure de NH_2Na , est transformée quantitativement en benzène et amide $\alpha\alpha$ -diméthylchaulmoogrique (VII) :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Chlorure de chaulmoogryle $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{Cl}$.

80 g d'alcool chaulmoogrique sont mélangés avec 45 g de diméthylaniline, et on refroidit le tout à -5° , puis ajoute goutte à goutte 45 g de SOCl_2 distillé. Après cette addition, on chauffe à 120° pour chasser SO_2 , et on fait le vide. On décompose le mélange réactionnel, et on traite comme d'ordinaire. On obtient un liquide incolore $E_{18-17} = 215^\circ$ environ, avec un rendement de 50 g.

Analyse Cl = 12,52 0/0. Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{Cl}$ Cl = 12,48 0/0.

2° Chaulmoogryl-méthyl-malonale d'éthyle $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$.

On condense le chlorure précédent avec le méthylmalonate d'éthyle potassé selon la technique déjà décrite (I). Malgré qu'on ait chauffé 15 heures, le rendement est mauvais. On obtient un liquide $E_{1,2} = 230-235^\circ$. L'éther, saponifié par KOH alcoolique, fournit un acide malonique solide qu'on n'a pas isolé, et qui perd CO_2 par chauffage dans le vide pour donner :

3° L'acide α -méthyl-chaulmoogrylacétique $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2$.

C'est un liquide visqueux distillant sans décomposition à $220-230^\circ$ sous 0,9 mm. se solidifiant par refroidissement en cristaux incolores. Après recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient des paillettes brillantes F. 45° .

Analyse C = 78,22 0/0 H = 12,07 0/0. Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2$ C = 78,26 0/0 H = 11,80 0/0.

4° *Acide α -méthyl-dihydrochaulmoogrylacétique* $C_{21}H_{40}O_2$.

S'obtient par réduction catalytique de l'acide précédent. Après cristallisation dans l'alcool dilué, on a des paillettes F. 45°.

Analyse C = 77,60 0/0 H = 12,68 0/0. Calculé pour $C_{21}H_{40}O_2$ C = 77,77 0/0
H = 12,34 0/0.

5° *$\alpha\alpha$ -diméthyl-chaulmoogrophénone* $C_{26}H_{40}O$.

12 g d'isopropylphénylcétone sont chauffés 3 heures au reflux au bain d'huile avec 3 g NH_2Na dans 100 cm³ de toluène, puis on ajoute 17 g de bromure d'hydnocarpyle et 10 g INa anhydre, chauffe encore 20 heures à reflux et décompose comme d'habitude. On obtient ainsi un liquide très visqueux, distillant sans décomposition, légèrement jaune. $E_{1,5} = 227-230^\circ$.

Analyse C = 84,60 0/0 H = 5,52 0/0. Calculé pour $C_{26}H_{40}O$ C = 84,78 0/0
H = 5,42 0/0.

6° *$\alpha\alpha$ -diméthyl-chaulmoogramide* $C_{20}H_{37}ON$.

15 g de la cétone précédente sont chauffés à reflux avec 3 g de NH_2Na dans 100 cm³ de xylène anhydre, pendant 5 heures. On décompose par l'eau, sépare la couche xylénique, la sèche, et la fractionne. Il passe à 220-225° sous 1,1 mm. une huile incolore, qui, par refroidissement, se solidifie aussitôt. On cristallise dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène, et obtient des écailles nacrées incolores. F. 83°. Ce produit injecté dans le péritoine des cobayes, s'y montre inoffensif.

Analyse N = 4,62 0/0. Calculé pour $C_{20}H_{37}ON$ N = 4,56 0/0.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. R.*, 1941, **212**, 1105. —
BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
(2) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. R.*, 1941, **212**, 577.

École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique).

N° 32. — Remarques sur l'action de l'ion S_2O_3 sur les sels ferriques; par V. BRUSTIER et P. BLANC.

(1.9.1941)

Au cours de recherches sur les acides oxyhalogénés, qui feront ultérieurement l'objet d'un mémoire, nous avons été amenés incidemment à nous occuper de certains caractères analytiques de l'ion S_2O_3 .

L'action de l'hyposulfite de soude sur les sels ferriques, a, en

particulier, retenu notre attention. Nous avons pu ainsi faire quelques remarques intéressantes relatives à la stabilité du produit qui en dérive et au mécanisme de sa formation.

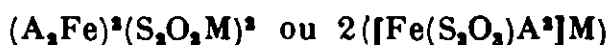
Cette note est consacrée à l'exposé succinct de nos observations.

* * *

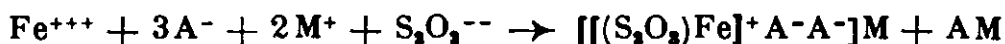
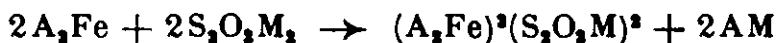
On sait que l'addition de quelques gouttes de perchlorure de fer à une solution d'hyposulfite de soude donne une coloration rouge-violet très fugace. Cette coloration se produit avec tous les sels ferriques, simples ou complexes, où le fer est ionisé : sulfate ferrique, nitrate ferrique, alun ferrique...

On peut penser qu'il se forme temporairement et par double décomposition un hyposulfite ferrique. Or, celui-ci, qui n'a jamais été isolé, devrait se réduire en hyposulfite ferreux : ce dernier composé ne peut jamais être mis en évidence dans les produits de la décomposition. Celle-ci aboutit à la production d'un sel ferreux et d'un tétrathionate.

On a alors admis la formation intermédiaire, à partir du sel ferrique A_2Fe , d'un complexe de formule :



qui se scinde ensuite en tétrathionate $(S-SO_3M)_2$ et en deux molécules du sel ferreux A_2Fe , suivant la réaction schématique :



Schmid (1) par une méthode électrométrique, a pu déterminer la nature de ce complexe qui donnerait un cation monovalent $Fe(S_2O_3)^+$ en équilibre momentané avec les ions Fe^{++} et $(S_2O_3)^{=}$.

Pour une température donnée, on aurait la relation :

$$\frac{C_{Fe(S_2O_3)^+}}{C_{Fe} \times C_{(S_2O_3)^{=}}} = K \quad (2)$$

Nos observations cadrent tout à fait avec celles de cet auteur et nous permettent d'établir que, pour une concentration initiale donnée, le rapport varie avec les deux facteurs : temps et température.

En effectuant la réaction à basse température, on diminue la transformation en sel ferreux, que l'on peut suivre par le bleu de Turnbull, et on stabilise la coloration.

L'emploi d'un mélange réfrigérant (glace et sel — 3°) permet de s'en rendre compte en mettant en relief l'intensité et la durée de cette coloration.

(1) SCHMID, *Z. physik. Chem.* 1930, 148. A. 321.

(2) A 18°, K est égal à 15.

En dehors de l'action de la température, nous avons cherché à réaliser la réaction en présence de composés organiques qui, non ionisables, sont capables de s'opposer à la dissociation du complexe coloré. Nous avons essayé les alcools éthylique, propylique, amylique, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, la benzine, l'aldéhyde benzoïque, sans obtenir de résultat appréciable. Mais nous avons constaté que l'acétone exerçait une action importante sur le facteur temps. En abaissant très fortement la constante de dissociation — pour une température donnée — l'acétone stabilise encore la réaction. La couleur devient franchement violette et semble se concentrer dans la phase cétonique.

C'est ainsi que, si à deux cm³ d'une solution N/10 d'hyposulfite de sodium, on ajoute à 15° C, 1 goutte de perchlorure de fer officinal, on observe une coloration rouge violet qui persiste environ pendant dix secondes. La même réaction, effectuée en présence d'1 cm³ d'acétone, à la même température, donne une coloration violette qui est encore visible au bout de 8 minutes. Il y a d'ailleurs intérêt à ne pas mélanger l'acétone, et à obtenir une séparation en deux couches. Par de légères secousses, on peut ainsi provoquer la formation d'un anneau violet à la surface de séparation.

Si l'on associe l'action stabilisante de l'acétone à l'abaissement de température, on donne alors au complexe son maximum de stabilité.

A — 3° une solution d'hyposulfite N/20 donne avec une goutte de perchlorure de fer au 1/10, une coloration stable pendant près d'une heure dans la couche acétonique. Une solution normale donne dans les mêmes conditions une coloration encore visible après 6 heures. On peut même, avec une solution saturée d'hyposulfite, faire persister la coloration pendant une journée.

A la longue la dissociation s'effectue. Elle est accélérée par le gaz sulfureux, mais beaucoup moins cependant en milieu acétonique qu'en milieu aqueux.

On peut suivre aisément l'évolution de la réaction en étudiant la disparition progressive du bleu de Prusse et l'enrichissement en bleu de Turnbull par addition opportune de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium.

D'autre part, la dissociation s'accompagne d'un dépôt de soufre, dû probablement à l'acidité de la solution ferrique, la réaction ne se produisant pas en milieu neutre ou alcalin.

Le tableau suivant nous donne une idée de l'influence de la concentration des divers ions :

Hyposulfite de soude N	Eau distillée	(SO ₃) ₂ Fe, N/3	Temps nécessaire pour la décoloration	Apparition du précipité de soufre
5 cm ³	0	1	7 sec.	9 sec.
4 cm ³	1	1	12 sec.	17 sec.
3 cm ³	2	1	15 sec.	20 sec.
2 cm ³	3	1	20 sec.	30 sec.
1 cm ³	4	1	50 sec.	1 min. 1/2
1 cm ³	3	2	4 min.	10 minutes
1 cm ³	2	3	20 min.	trois heures
1 cm ³	1	4	La coloration des sels ferriques persiste et le précipité n'apparaît pas après 12 h.	

En conclusion, l'action des sels ferriques sur les solutions de thiosulfate, s'effectue conformément aux vues de Schmid.

Elle peut constituer une réaction sensible et stable de l'ion $(S_2O_3)^{--}$ en l'effectuant selon le protocole que nous avons mis au point :

A 2 cm³ de la solution refroidie de thiosulfate, on ajoute, sans agiter à l'aide d'une pipette 1 cm³ d'acétone également refroidie. Par addition de quelques gouttes d'une solution de sulfate ferrique à 10 0/0, on voit se développer la coloration violette caractéristique de l'ion $(S_2O_3)^{--}$.

On peut appliquer la réaction à la recherche de l'ion Fe^{+++} .

A 12° C, 3 cm³ solution ferrique + 1 cm³ d'acétone + 2 gouttes sol. N. hypo. donnent une coloration fugace mais nette jusqu'à la dilution de 1 cm³ de $FeCl_3$ officinale dans 5.000 cm³ d'eau distillée.

Le sulfocyanure, dans les mêmes conditions, donne une coloration rose pâle plus stable. Mais cette coloration n'apparaît pas en présence d'hyposulfite de soude, et à des concentrations plus fortes en Fe^{+++} , la coloration donnée par le sulfocyanure est diminuée et fortement gênée dans ces conditions.

N° 33. — Étude potentiométrique du déplacement de l'acide molybdique par l'acide chlorhydrique ; par Jean BYE.

(1.9.1941.)

L'étude des variations du p_H d'un mélange d'acide chlorhydrique et de molybdate de sodium, soit en fonction des proportions, soit en fonction de la concentration, démontre l'existence d'un ion paramolybdique. L'acide chlorhydrique ne déplace que les 3/4 de la soude du molybdate.

L'étude potentiométrique de la neutralisation de l'acide molybdique par la soude a été faite par A. Travers et L. Malaprade (1), puis plus récemment par M^{me} Soubarew-Chatelain (2) qui conclut à l'existence d'un acide bimolybdique possédant une acidité forte et une acidité faible. Ce résultat, tentant par sa simplicité, est cependant en désaccord avec des mesures cryoscopiques anciennes (3) et avec des mesures cryoscopiques que je poursuis en ce moment. Aussi ai-je été amené à reprendre cette question. D'une part, j'ai fait plusieurs séries de mesures, à ces concentrations différentes, d'autre part, je me suis efforcé d'éliminer les deux causes d'erreur les plus importantes à mon avis : les forces électromotrices de diffusion et la variation des coefficients d'activité des ions.

L'étude de la neutralisation ne peut se faire qu'en solution

(1) A. TRAVERS et L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **89**, 1412.

(2) Z. SOUBAREW-CHATELAIN, *C. R.*, 1939, **208**, 584.

(3) E. DARMOIS et PERIN, *C. R.*, 1923, **177**, 764.

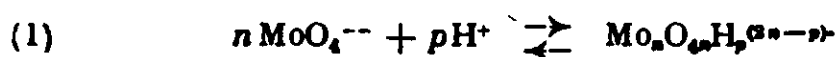
très étendue, étant donnée la faible solubilité de l'acide molybdique. Aussi ai-je préféré étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur le molybdate de sodium.

La composition de chaque mélange étudié sera définie par deux variables :

Le volume équivalent V , volume qui contient une demi molécule-gramme de MoO_3 ,

et le nombre x de molécules-gramme de ClH introduites dans le volume V .

L'hypothèse la plus générale que l'on puisse faire sur la constitution des molybdates alcalins en solution est que ces solutions sont le siège d'équilibres :



L'expérience montre que pour des concentrations de l'ordre de 0,01 N ou supérieures, et si x reste inférieur à 0,75, la concentration des ions H^+ demeure négligeable par rapport aux autres concentrations. Ceci posé, admettons que dans un certain domaine du plan xOV l'acide molybdique n'existe pratiquement que sous forme de deux ions définis par les coefficients n , p et n' , p' . On obtient en appliquant la loi d'action de masses :

$$(2) \quad \frac{\partial p_n}{\partial \log V} = \frac{n' - n}{n, p - n, p'} \quad \text{constante dans le domaine}$$

considéré. Si le molybdène se partage entre plusieurs ions, tous dérivés d'un même acide, c'est-à-dire ayant le même coefficient n , cette dérivée partielle est nulle dans tout le domaine. L'étude de cette dérivée peut donc nous éclairer sur le mécanisme des réactions d'équilibre dont les solutions de molybdates sont le siège.

1° Méthode.

Les p_n ont été mesurés au moyen de l'électrode à quinhydrone, l'électrode de référence étant une électrode au calomel, soit dans le chlorure de potassium saturé, soit dans le chlorure de sodium 2 N. Le siphon de jonction est rempli d'une gelée d'agar-agar préparée soit avec une solution saturée de chlorure de potassium, soit avec une solution deux fois normale de chlorure de sodium. Le mélange à étudier est préparé de la manière suivante : on introduit dans un ballon jaugé de 100 cm^3 un poids connu, voisin de 1,03 g de molybdate de sodium calciné. On le dissout dans un peu de ClK (ou ClNa) 2 N. On ajoute ensuite un volume connu d'acide chlorhydrique titré contenant 2 molécules-gramme de ClK (ou ClNa) par litre et on remplit jusqu'au trait avec la solution de chlorure. On prend 10 cm^3 du mélange pour constituer la pile. On mesure la force électromotrice toutes les cinq minutes jusqu'à ce qu'elle soit stabilisée à 0,2 millivolt près, sensibilité du montage. On dilue ensuite 2,4 et 8 fois avec la solution de chlorure, en mesurant chaque fois la force électromotrice. La stabilisation de

la force électromotrice est très rapide jusqu'à $x = 0,6$ et au delà de $x = 0,75$. Dans l'intervalle, il faut une vingtaine de minutes pour obtenir une force électromotrice stable.

Le nombre de molécules de chlorure alcalin contenu dans le mélange est quarante fois plus grand que le nombre de molécules de molybdate. Il en résulte d'une part que la force ionique de la solution est presque entièrement due au chlorure, et qu'elle ne variera pratiquement pas au cours des mesures. Les coefficients d'activité des divers anions molybdiques et de l'ion H^+ resteront donc constants. La loi d'action de masses pourra donc s'appliquer aux concentrations, et la mesure des p_n nous donnera des nombres proportionnels à la concentration de l'ion H^+ , nombres que nous pourrions donc introduire à la place de cette concentration dans la loi d'action de masses. D'autre part, le courant est conduit presque exclusivement par les ions du chlorure. La force électromotrice de diffusion est donc la même pour toutes les piles d'un même groupe (ClK ou $ClNa$). Elle est même nulle pour le groupe $ClNa$, puisque la concentration de ce sel est la même dans toute la pile.

Ainsi, lorsque l'on dilue ou l'on acidifie le mélange, les variations de p_n mesurées sont les mêmes que si l'on mesurait réellement les concentrations de l'ion H^+ et si la loi d'action de masses s'appliquait aux concentrations.

J'ai d'abord commencé les mesures dans le chlorure de potassium. Mais lorsque l'on arrive vers $x = 0,55$ le trimolybdate de potassium précipite. En opérant dans le chlorure de sodium, je n'ai pas observé de précipitation.

2° Variation du pH par dilution.

Pour chaque valeur de x on mesure le pH de quatre solutions dont les volumes équivalents sont approximativement 10, 20, 40 et 80 litres. On détermine, par la méthode des moindres carrés, la droite qui représente le mieux les variations du p_n en fonction de $\log V$. La pente de cette droite est : $y = \frac{\partial p_n}{\partial \log V}$. La figure 1 représente les variations de y en fonction de x . Entre $x = 0$ et $x = 0,6$, et au-delà de $0,75$, y représente bien la dérivée en question. Mais dans l'intervalle $0,6 - 0,75$ la droite moyenne représente mal les variations du p_n . La dérivée varie avec V . Pour tracer la courbe de la figure 2, on a toujours pris la pente de la droite moyenne, qui est définie avec plus de précision que la dérivée aux différentes valeurs de V .

Pendant une série de mesures, la température ne varie pas de plus de $0^{\circ}05$. Pour les diverses séries, elle a varié de $24^{\circ}8$ à $25^{\circ}5$.

De $x = 0$ à $x = 0,4$ y est pratiquement constant et égal à $-0,7$ (minimum $-0,708$, maximum $-0,68$). Or, dans cette zone, l'un des anions présents doit être l'anion MoO_4^{--} . Dans ce cas, la formule (2) devient : $y = \frac{1-n}{p} = 0,7$.

La fraction simple la plus voisine est : $5/7 = 0,714$ ce qui donne $n = 6$ et $p = 7$. On trouve dans l'ion correspondant au paramolybdate, selon la formule de Rosenheim.

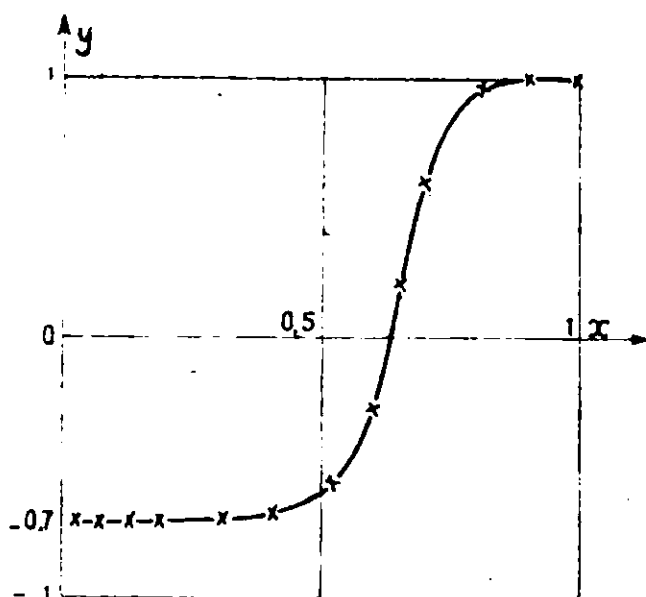


Fig. 1.

Pour l'ion correspondant à la formule de Delafontaine ($n = 7$ et $p = 8$) il faudrait trouver $y = -0,75$.

L'hypothèse de M^{me} Soubarew-Chatelain exigerait $y = 0,5$.

De $x = 0,5$ à $x = 0,75$, y varie avec x . Nous avons vu que la dérivée variait aussi avec V . On peut donc conclure que dans cette zone il existe au moins trois anions molybdiques en équilibre, et que ces trois ions ne dérivent pas du même acide. Dans cette zone, l'hypothèse de l'existence d'un acide bimolybdique donnerait $y = 0$.

Au delà de $0,75$, $y = 1$. Le mélange se comporte comme un acide fort.

3° Variation du p_{H} en fonction de x .

Les mesures précédentes permettent d'atteindre les variations de p_{H} et non les p_{H} eux-mêmes. Pour étudier convenablement le système au delà de $x = 0,75$, j'ai essayé d'atteindre la concentration elle-même des ions H^+ . Pour cela j'ai mesuré la force électromotrice des piles obtenues en remplaçant le mélange de molybdates par une solution étendue d'acide chlorhydrique dans ClNa 2N. Pour des valeurs du volume équivalent comprises entre 40 et 160 litres, cette force électromotrice, traduite en variations de p_{H} , est bien représentée par la formule :

$$-7,418 + \log V \text{ à } 25^\circ$$

Si donc on représente par z le cologarithme de la concentration des ions H^+ , pour une force électromotrice nulle, on doit avoir :

$$z_0 = 7,418 \text{ à } 25^\circ$$

D'après cette valeur, on peut déterminer le z d'une solution quelconque.

Pour étudier les variations de z en fonction de x , j'ai dissous 0,9745 g de molybdate de sodium calciné dans 100 cm³ de ClNa 2N. J'ai ensuite ajouté des quantités croissantes, de 0 à 10 cm³, d'une solution contenant par litre 0,949 molécule-gramme de ClH et 2 de ClNa.

J'ai effectué des corrections pour ramener les observations à un volume équivalent de 10 litres (ces corrections n'excèdent jamais 0,065). Les résultats sont représentés par des croix sur la figure 2.

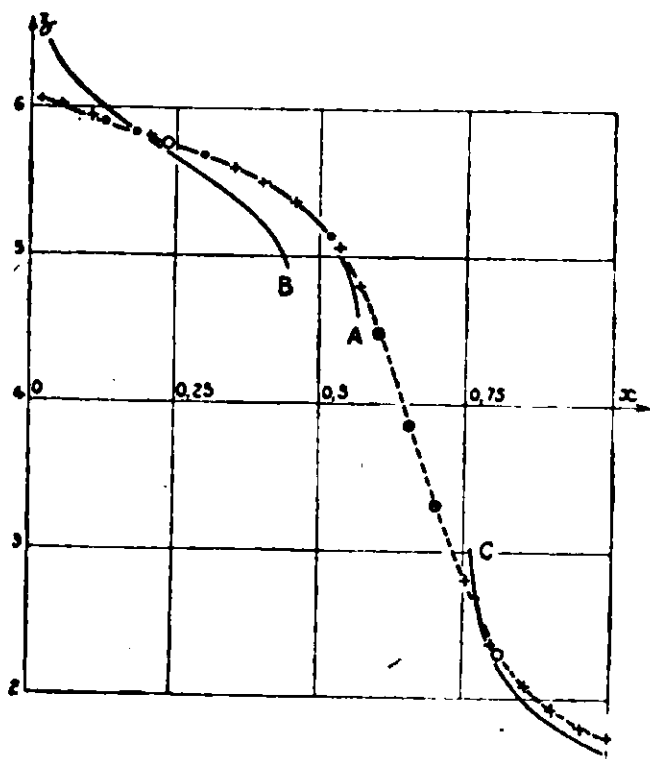


Fig. 2.

Des mesures faites pour déterminer y j'ai tiré la valeur de z , en fonction de x , pour $V = 10$ litres. Les diverses valeurs ont été corrigées pour les ramener à 25°. Cette correction ne dépasse jamais 0,012. Les résultats sont reportés sur la figure 2. Les points correspondent aux mesures faites dans le chlorure de potassium, les cercles aux mesures faites dans le chlorure de sodium, le raccordement entre ces deux séries de résultats a été obtenu en calculant la moyenne de la différence entre les p_{H} mesurés dans ClK et les p_{H} mesurés dans ClNa, ce qui conduit à prendre, pour le montage au chlorure de potassium $z_0 = 7,473$.

On constate que ces points, de trois origines différentes, se placent bien sur la même courbe.

Sur la figure 2 sont tracées en outre trois courbes :

A, courbe théorique correspondant à l'équilibre entre la monomolybdate disodique et l'hexamolybdate pentasodique.

B, correspond à l'équilibre entre le monomolybdate et le dimolybdate disodiques.

C, correspondant à l'hypothèse suivante: lorsque les 3/4 de l'acide sont déplacés, les anions formés se comportent comme des anions d'acide fort.

On constate que les points expérimentaux se placent remarquablement bien sur la courbe A. Pour ce qui est de C, il y a une différence de 0,1 environ. La solution est un peu moins acide que ne l'exigerait l'hypothèse. Le degré de dissociation des acides « forts » en question serait de 80 0/0 environ.

Dans l'intervalle 0,6 — 0,75, la courbe de p_a présente une partie pratiquement rectiligne. La pente de cette partie dépend du volume équivalent. Pour $V = 35$ litres, cette pente prend la valeur — 6,9 correspondant à l'équilibre envisagé par M^{me} Soubarew-Chatelain, qui a d'ailleurs établi sa courbe de neutralisation pour $V = 40$ litres.

On n'a pas tracé sur la figure 2 la courbe théorique correspondant à la formule de Delafontaine. En effet cette courbe s'écarte extrêmement peu de la courbe A et il faudrait une très grande échelle pour que la différence apparût nettement. Si l'on admet que c'est l'hexamolybdate pentasodique qui se forme, on doit avoir :

$$(5) \quad z = A + \frac{6}{7} \log \left(1 - \frac{12x}{7} \right) - \frac{1}{7} \log x$$

Si l'on admet que c'est l'heptamolybdate hexasodique :

$$(6) \quad z = B + \frac{7}{8} \log \left(1 - \frac{7x}{4} \right) - \frac{1}{8} \log x$$

Le tableau suivant rassemble les valeurs de A et de B tirées de 14 mesures de deux origines différentes: les valeurs précédées d'un astérisque correspondent aux mesures dans ClK, les autres aux mesures dans ClNa.

x	z	A	B
0,020	6,095	5,866	5,897
*023	098	880	909
049	027	873	898
*061	6,022	889	913
108	5,948	880	901
*123	920	879	899
*176	857	888	903
204	822	883	903
*296	687	872	905
851	607	885	912
*396	523	889	922
401	510	887	921
454	375	888	935
*0,511	5,136	5,868	5,953
Moyenne		5,880	5,912
Écart maximum		0,014	0,041
Moyenne des écarts .		0,005	0,012

4° Conclusions.

De l'examen du tableau il résulte que c'est la formule (5) qui représente le mieux les résultats. Cependant, les écarts observés

en appliquant la formule (6) ne sont pas beaucoup plus grands. On n'est donc pas absolument fondé à rejeter la formule de Delafontaine pour l'ion du paramolybdate. Par contre, l'hypothèse de la formation d'un bimolybdate est nettement écartée.

La variation du p_n avec le volume équivalent est également bien interprétée par l'équilibre entre le molybdate normal et le paramolybdate, en adoptant la formule de Rosenbeim.

Dans le domaine compris entre $x = 0,6$ et $x = 0,75$, les phénomènes sont certainement plus compliqués, et mettent en jeu plus de deux anions ne dérivant pas tous d'un même acide.

Au delà de $x = 0,75$ le mélange n'agit plus comme un tampon : les ions H^+ ajoutés ne disparaissent que dans une faible proportion.

N° 34. — Influence de la trempe sur la vitesse de dissolution dans l'eau des verres du système $B_2O_3-Na_2O$; par Marc FOEX.

(13.12.1941.)

L'auteur donne les valeurs des vitesses de dissolution dans l'eau de verres boro-sodiques trempés et recuits de 29 compositions différentes, pour diverses conditions opératoires (428 résultats). La vitesse de dissolution est fonction de la composition, de l'agitation, de la température et de l'état de trempe du verre. Les verres trempés sont toujours, dans les mêmes conditions, plus rapidement attaqués que les verres recuits correspondants ; cette différence varie entre quelques pour cent et plus de 500 pour cent selon le cas, les trempes étant effectuées dans des conditions semblables. L'auteur essaye d'interpréter le processus de dissolution des verres boro-sodiques dans l'eau en se basant sur les résultats obtenus. L'influence de la vitesse de diffusion des produits de la réaction paraît importante lorsque la vitesse d'agitation est insuffisante. Lorsque la vitesse d'agitation est assez considérable on observerait par contre une véritable vitesse d'attaque du verre par l'eau, ainsi que la comparaison des différences observées entre le verre recuit et le verre trempé le met en évidence. Toute idée de couche de diffusion adhérente au verre paraît devoir être écartée.

Les différentes propriétés d'un verre dépendent de son passé thermique, en particulier la trempe modifie les valeurs des différentes constantes physiques de ce verre. Ces modifications sont faibles pour certaines propriétés physiques comme la densité (quelques millièmes à quelques pour cent dans les cas les plus favorables), coefficient de dilatation, indice de réfraction... Par contre pour d'autres propriétés telles, les conductibilités électriques et les vitesses d'attaques par les agents chimiques, elles atteignent des valeurs beaucoup plus élevées (plusieurs fois la valeur de la constante du verre recuit dans certains cas).

Dans des notes précédentes l'auteur a examiné l'influence de la trempe sur la densité des verres boro-sodiques (1), il étudie ici

les vitesses de dissolution dans l'eau de ces mêmes verres trempés et recuits.

Une étude de la cinétique de la dissolution de l'anhydride borique, du borax fondu et de certains verres boro-alcalins a été faite précédemment par Muller et Weinstein (2 et 3). D'après ces auteurs la marche du phénomène serait représentée par une

courbe d'équation $V = C e^{-\frac{A}{T}}$ (A et C constantes, T température absolue). La vitesse de dissolution dans l'eau des verres pauvres en alcali serait régie par la diffusion et la convection si l'agitation n'atteint pas une valeur considérable, par contre pour les verres riches en alcali la vitesse de dissolution serait indépendante de la vitesse de diffusion; enfin certains verres de composition intermédiaire se rattacheraient au deuxième groupe pour les faibles agitations et au premier à partir d'une certaine valeur de l'agitation. Toutefois ces travaux n'ont porté dans le cas des verres boro-sodiques que sur une douzaine de verres (7 contenant moins de 10 molécules Na_2O pour 100 B_2O_3 , 3 entre 10 et 25 Na_2O et outre le verre de borax fondu un seul entre 25 et 50 Na_2O), chiffre nettement insuffisant pour l'examen des détails de la courbe. De plus, il n'a pas été fait de distinction entre verres trempés et recuits.

Iofe (4) a établi la vitesse de dissolution d'un prisme de borax fondu dans l'eau à différentes distances de sa surface, en utilisant les variations de conductibilité électrique des solutions formées. La surface serait moins rapidement attaquée, mais la vitesse de dissolution augmenterait avec la trempe.

Berger (5) étudie la vitesse d'attaque par l'acide nitrique dilué de verres à base de silice facilement attaquables par les acides, en observant par une méthode optique d'interférences l'épaisseur de la couche de gel formée. Il constate en particulier que les verres trempés sont plus rapidement attaqués que les verres recuits.

De très nombreux travaux concernant la vitesse d'attaque des verres par l'eau ou par d'autres composés ont en outre été publiés, beaucoup d'entre eux concernant le contrôle de la résistance des verres industriels aux divers agents chimiques. Il faut citer les études de Tammann (6), Morey, Turner, Dœlter, Keppeler Mylius et de leurs collaborateurs, et parmi les travaux plus récents ceux de Enss (7), Palmer (8), Kozo Tabata et Taro Moriga (9), Keppeler et Thomas (10), Dimbley et Turner (11).

MÉTHODE UTILISÉE.

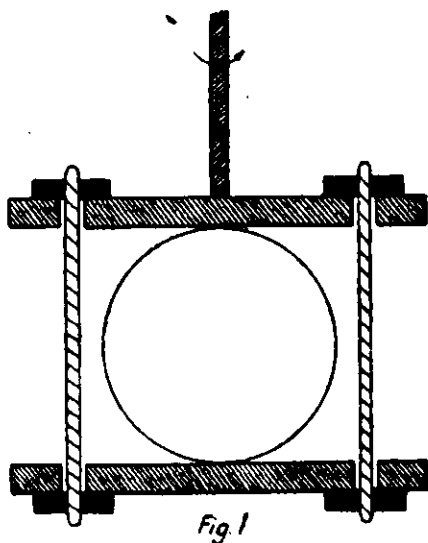
Chaque échantillon de verre (composition comprise entre B_2O_3 et 100 B_2O_3 , 55 Na_2O) est préparé par fusion à 1100°, en creuset de platine d'un mélange d'anhydride borique et de borax calciné ($2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$)*. On coule ensuite le produit fondu dans un

* L'anhydride borique et le borate de sodium ne contiennent pas, en dehors de l'eau, plus de 0,025 0/0 d'impuretés respectivement. Les deux derniers verres sont obtenus par fusion de borax calciné ($2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) et de monoborate de sodium ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$).

creuset de nickel à la température ambiante, où il se solidifie sous forme de pastille sans adhérer au récipient. Les opérations sont effectuées de la même manière pour les différents verres avec des volumes de matières semblables. Les pertes de produits sont faibles au cours de la fusion (contrôle par pesées et analyses). Il a été ainsi possible de faire des verres de composition donnée.

Le recuit s'effectue en refroidissant lentement, avec une vitesse moyenne de 0°8 heure environ, l'échantillon porté préalablement à une température supérieure à celle du point de transformation du verre considéré. On vérifie que l'équilibre à la température ordinaire est atteint en faisant un deuxième recuit avec refroidissement plus lent en partant d'une température voisine de celle du point de transformation. Pour ce deuxième recuit les constantes physiques du verre ne doivent pas évoluer (contrôle par mesures de densités).

Les échantillons de verres sont amenés sous forme de pastilles ayant 31-32 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur, soit une surface de 20 cm² environ et un poids variant entre 7 g et 9 g. Avant de procéder aux mesures les couches superficielles de ces verres sont dissoutes dans l'eau chaude.



Échantillon de verre placé dans son support, pour les mesures de vitesse de dissolution.

Les disques de verre sont maintenus par leurs bords extérieurs entre deux plaques d'ébonite reliées entre elles par deux tiges filetées et serrées par des écrous (fig. 1). L'ensemble peut être animé d'un mouvement de rotation à l'aide d'une tige fixée au milieu d'une des plaques supports de telle sorte que le disque de verre tourne sur lui-même autour d'un axe passant par un de ses diamètres. Le disque et son support immobiles ou animés d'un mouvement de rotation de vitesse donnée sont plongés dans un récipient contenant un litre d'eau.

La durée de l'opération atteint parfois une heure, pour certaines opérations elle peut être réduite à quelques minutes ou même à une fraction de minute, de telle sorte que les quantités de matières

dissoutes soient peu considérables (0,05 g à 1 g) et ne modifient pas d'une manière importante la concentration du bain. On mesure les pertes de matières par pesées.

La précision des mesures est meilleure (5 0/0) pour les verres se dissolvant lentement (20 à 40 molécules Na_2O pour 100 B_2O_3) que pour les autres (5 à 10 0/0). Une incertitude supplémentaire paraît exister pour les vitesses de dissolution des verres de teneur en Na_2O supérieure à 2 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Ces verres sont tous plus ou moins hygroscopiques, surtout ceux riches en anhydride borique, et doivent être conservés avant traitement à l'abri de l'humidité.

EXAMEN DES RÉSULTATS OBTENUS.

Les mesures de vitesses de dissolution dans l'eau des verres boro-sodiques trempés et recuits ont été effectuées avec des verres de 29 compositions différentes, depuis l'anhydride borique jusqu'au verre 100 B_2O_3 — 55 Na_2O . Pour chaque composition deux séries d'essais ont été faites à 70°, l'une avec le verre trempé, l'autre avec le verre recuit, chaque série comprenant un essai sans agitation et des essais avec des vitesses de rotation du verre sur lui-même de 10, 25, 80, 200 et 400 tours-minute. Les résultats obtenus sont portés au tableau 1 (348 résultats).

TABLEAU I.

Composition des verres en molécules Na ₂ O pour 100 molécules B ₂ O ₃	Vitesses de dissolution en g-cm ² -soc. × 10 ³											
	Verres trempés						Verres recuits					
	Vitesses de rotation en tours-min.											
	0	10	25	80	200	400	0	10	25	80	200	400
0	23	36	47	70	113	130	22	34	46	68	108	125
1,25	24	38	52	80	135	152	22,5	35	46	69	110	126
2,5	25	88	61	78	133	148	24,5	34	42	62	97	112
3,75	26,5	36	45	70	110	120	24	31	36	40	38	37
5	26,5	30	39	58	65	70	23	22	19	15	10,5	11
6,25	24,5	25	23,5	21,5	14,8	13,0	17,5	16,5	14	7,5	5,3	5,5
7,5	24	23	19	13,3	7,2	7,0	10,8	9,3	6,3	3,5	2,9	2,8
10	14,8	13,0	9,7	5,5	4,0	3,8	6,8	4,8	3,5	2,3	1,85	1,8
12,6	5,2	4,5	3,8	3,0	2,65	2,5	2,8	2,1	1,9	1,5	1,35	1,30
15	3,15	2,75	2,4	2,1	1,86	1,8	1,58	1,37	1,25	1,15	1,08	1,05
17,5	2,15	1,87	1,67	1,50	1,40	1,37	1,22	1,10	1,03	0,98	0,92	0,90
20	1,75	1,52	1,37	1,27	1,22	1,18	1,10	0,98	0,92	0,88	0,85	0,83
22,5	1,52	1,33	1,15	1,03	1,00	0,98	1,00	0,90	0,83	0,80	0,76	0,73
23,75	1,45	1,28	1,13	1,00	0,97	0,95	0,97	0,88	0,82	0,78	0,75	0,72
25	1,46	1,32	1,15	1,00	0,98	0,97	1,02	0,93	0,83	0,80	0,78	0,75
26,25	1,25	1,15	1,03	0,92	0,87	0,83	0,82	0,75	0,70	0,62	0,60	0,58
27,5	1,23	1,13	1,00	0,90	0,87	0,85	0,85	0,78	0,73	0,65	0,62	0,60
30	1,26	1,12	1,00	0,92	0,89	0,86	0,88	0,82	0,77	0,72	0,67	0,68
32,5	1,28	1,13	1,03	0,95	0,90	0,88	0,92	0,83	0,82	0,78	0,75	0,73
33,33	1,28	1,15	1,03	0,95	0,92	0,90	0,93	0,88	0,85	0,81	0,77	0,75
35	1,37	1,13	1,05	0,95	0,90	0,87	0,88	0,82	0,78	0,72	0,68	0,68
37,5	1,78	1,57	1,28	1,08	1,03	0,99	1,16	1,07	0,90	0,83	0,78	0,77
40	2,13	1,97	1,45	0,22	1,17	1,11	1,48	1,37	1,13	0,95	0,92	0,88
42,5	2,4	2,25	1,61	1,38	1,27	1,21	1,75	1,58	1,28	1,12	1,06	1,00
45	2,75	2,6	1,88	1,57	1,43	1,33	2,2	2,08	1,47	1,30	1,22	1,16
47,5	3,1	3,1	2,4	2,0	1,57	1,47	2,8	2,6	2,0	1,67	1,43	1,34
50	3,6	3,6	3,6	2,8	1,78	1,65	3,5	3,6	3,3	2,4	1,7	1,58
52,5	4,2	4,3	4,1	3,0	2,0	1,8	3,9	3,9	3,6	2,6	1,85	1,7
65	6,3	6,3	6,2	4,3	3,3	3,0	5,5	5,5	5,3	3,5	2,8	2,55

En outre, on a étudié l'influence de la température (10° à 90°) sur le phénomène, la vitesse de rotation étant la même (200 tours-minute) dans le cas des verres trempés et recuits dont la teneur moléculaire en Na_2O est de 0, 12,5, 25, 40 et 50 molécules pour 100 B_2O_3 . Le tableau 2 donne les 90 résultats ainsi obtenus. Les différentes valeurs des vitesses de dissolution portées sur les deux tableaux sont en unités c. g. s. $\times 10^6$ soit en grammes par centimètre carré et par seconde $\times 10^6$.

TABLEAU II.

Vitesses de dissolution en $\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{sec.} \times 10^6$ (pour une vitesse de rotation de 200 tours-min.)

Température (en deg.)	Verres trempés					Verres recuits				
	Composition en mol. Na ₂ O pour 100 mol. B ₂ O ₃									
	0	12,5	25	40	50	0	12,5	25	40	50
10	6,5	0,056	0,015	0,024	0,035	5,4	0,027	0,010	0,016	0,028
20	11,2	0,11	0,030	0,049	0,072	9,5	0,055	0,021	0,033	0,058
30	19,5	0,21	0,061	0,091	0,13	16,5	0,11	0,045	0,063	0,115
40	32	0,43	0,12	0,180	0,27	28	0,22	0,088	0,128	0,24
50	52	0,75	0,24	0,35	0,50	45	0,39	0,18	0,26	0,44
60	80	1,4	0,48	0,67	0,95	70	0,72	0,38	0,50	0,87
70	119	2,6	0,98	1,17	1,78	108	1,35	0,78	0,92	1,70
80	180	4,5	1,78	2,1	3,2	165	2,4	1,35	1,65	3,1
90	270	7,7	0,0	3,7	5,7	250	4,4	2,4	3,0	5,6

En se basant sur les résultats précédents, on va examiner successivement l'influence des différents facteurs conditionnant la vitesse de dissolution des verres boro-sodiques dans l'eau. Soit A — la composition; B — l'agitation; C — la température; D — la trempe du verre.

A. — Influence de la composition.

Figure 2 sont portées les courbes représentant les vitesses de dissolution des verres boro-sodiques en fonction de leur composition à la température de 70° et pour une vitesse de rotation de 200 tours-minute.

a) On constate sur la figure 2a (0 à 10 Na_2O pour 100 B_2O_3) lorsqu'on passe de l'anhydride borique aux verres boro-sodiques contenant de faibles quantités d'oxyde alcalin (1,25 et 2,5 Na_2O) que la vitesse de dissolution reste sensiblement la même pour les verres recuits, mais qu'elle augmente notablement pour les verres trempés.

Pour des teneurs en Na_2O supérieures à 2,5 molécules pour 100 B_2O_3 il y a une chute considérable de la valeur de la vitesse de dissolution. Le maximum de rapidité de cette chute se place vers les compositions 100 B_2O_3 . 3 Na_2O (verre recuit) et 100 B_2O_3 . 5 Na_2O (verre trempé).

b) Sur la figure 2b (10 à 55 Na_2O pour 100 B_2O_3), on constate que pour des teneurs croissantes en oxyde de sodium, la vitesse de dissolution continue à décroître jusque vers 4 B_2O_3 . Na_2O , puis,

après une zone de valeurs minima, elle croît à partir de $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ environ.

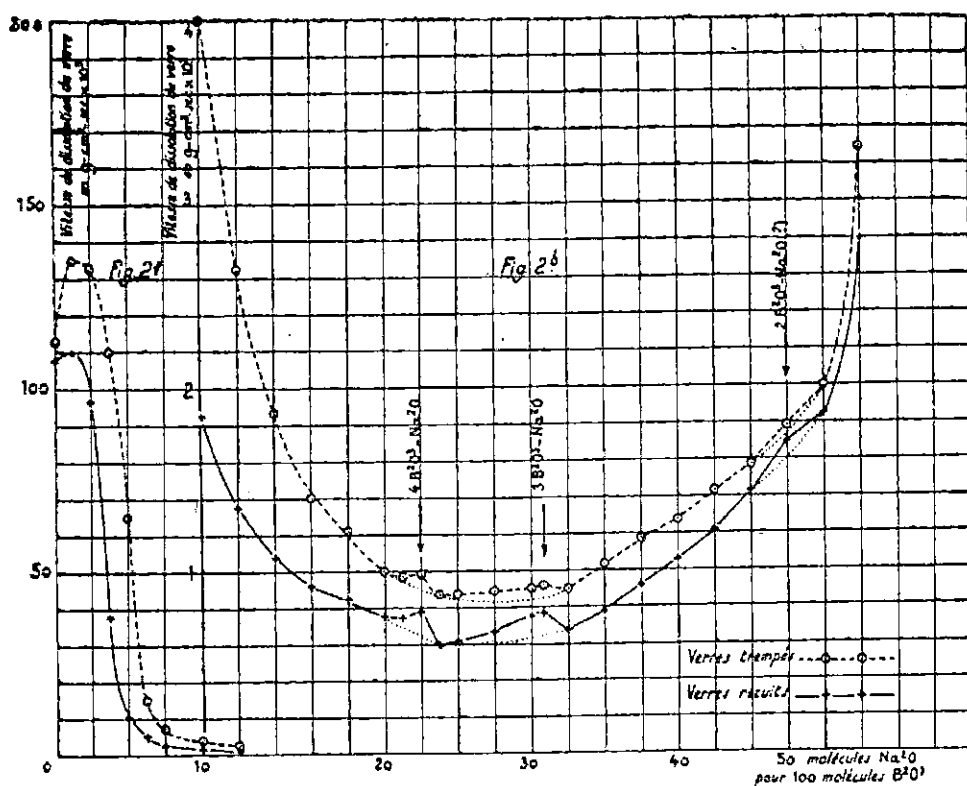


Fig 2

Vitesse de dissolution dans l'eau des verres boro-sodiques trempés et recuits en fonction de la composition des verres, à 70° et pour une vitesse de rotation des verres sur eux-mêmes de 200 tours-min.

Mais outre les phénomènes précédents les courbes de la figure 2b présentent d'autres particularités moins accentuées. Pour les mieux mettre en évidence on a tracé en pointillés des portions de courbes prolongeant les deux branches ascendante et descendante de la courbe principale. Il apparaît ainsi qu'au voisinage des compositions stœchiométriques $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, les vitesses de dissolution ont une valeur spécialement élevée. Le décrochage est très net pour $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, peu sensible pour $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Les courbes présentent même des maxima dans les deux premiers cas, mais seul le maximum $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (verre recuit) est nettement marqué. On constate une chute brusque de la valeur de la vitesse de dissolution immédiatement après chacune des compositions $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Cette chute très nettement marquée dans le premier cas, rappelle celle beaucoup plus considérable observée pour les faibles teneurs en oxyde de sodium.

B. — Influence de l'agitation.

L'agitation déterminée par la vitesse de rotation du verre a sur la vitesse de dissolution une influence très différente selon la

composition de l'échantillon envisagé. On peut à ce point de vue, classer les verres du système étudié ici en trois groupes.

a) Les verres très riches en anhydride borique dont la vitesse de dissolution augmente d'abord rapidement lorsque la vitesse de rotation croît, puis tend vers un maximum pour des vitesses de rotation suffisantes. C'est le cas des verres contenant de 0 à 3,75 Na_2O (verres recuits) ou de 0 à 5 Na_2O (verres trempés) pour 100 B_2O_3 .

b) Les verres dont la vitesse de dissolution diminue, rapidement d'abord, puis de moins en moins vite lorsque la vitesse de rotation augmente. Entrent dans cette catégorie les échantillons de composition comprise entre 10 et 37,5 Na_2O (verres recuits) ou entre 12,5 et 37,5 Na_2O (verres trempés) pour 100 B_2O_3 .

c) Les verres dont la vitesse de dissolution conserve d'abord une valeur constante, augmente légèrement ou diminue lentement en fonction de la vitesse de rotation, jusqu'à ce qu'une certaine vitesse soit atteinte. Pour des vitesses de rotation supérieures la vitesse de dissolution tombe rapidement, puis tend vers un minimum, suivant le processus du cas précédent. Deux groupes de verres se comportent ainsi ce sont ceux contenant de 5 à 7,5

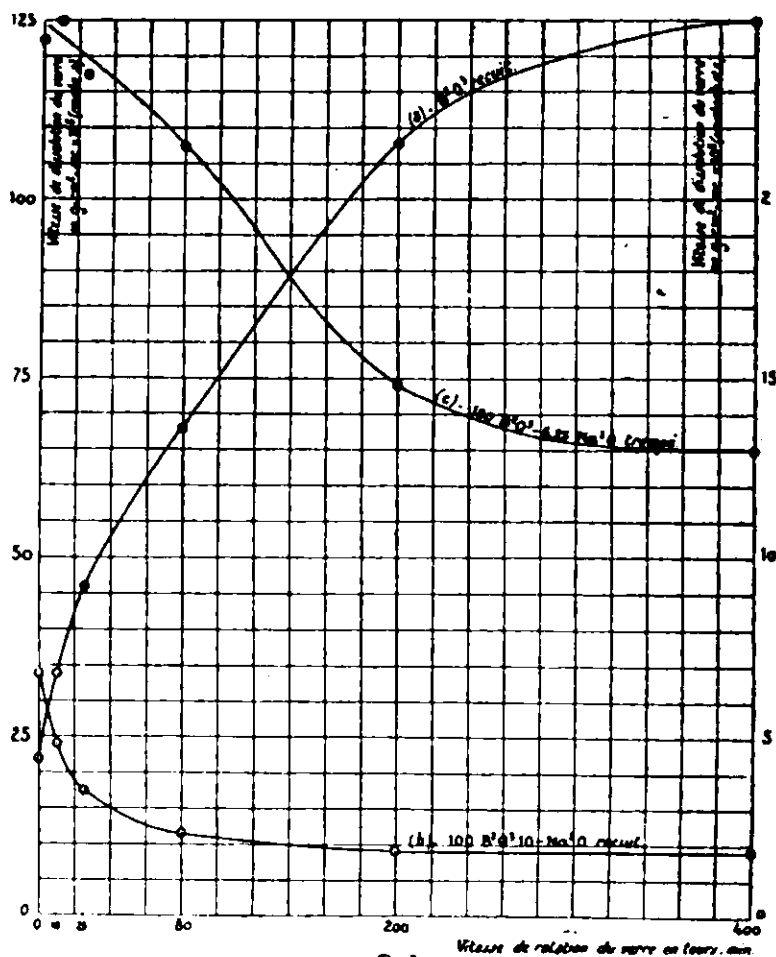


Fig 3

Différents types d'évolution de la vitesse de dissolution dans l'eau des verres borosodiques en fonction de la vitesse de rotation des verres sur eux-mêmes (essais à 70°).

Na_2O (verres recuits) ou de 6,25 à 10 Na_2O (verres trempés) et ceux dont la composition est comprise entre 40 et 55 Na_2O (verres recuits et trempés).

Les courbes représentant la vitesse de dissolution en fonction de la vitesse de rotation de verres appartenant à chacun des types précédant se trouvent figure 3.

L'évolution des vitesses de dissolution en fonction de la composition présente un caractère analogue pour les différentes vitesses de rotation et sans agitation, mais les phénomènes examinés ci-dessus sont dans l'ensemble d'autant plus nets que l'agitation est plus considérable. En l'absence de toute agitation la chute de la vitesse de dissolution, pour les faibles teneurs en Na_2O , est moins rapide, moins importante (15 fois) que pour une vitesse de rotation de 200 tours-minute (140 fois) et se fait à partir de teneurs en Na_2O plus élevées 6,15 Na_2O (verres recuits) et 10 Na_2O (verres trempés) pour 100 B_2O_3 .

C. — Influence de la température.

La vitesse de dissolution des verres boro-sodiques croît très rapidement avec la température. Toutefois le coefficient de température diminue au fur et à mesure que la température s'élève.

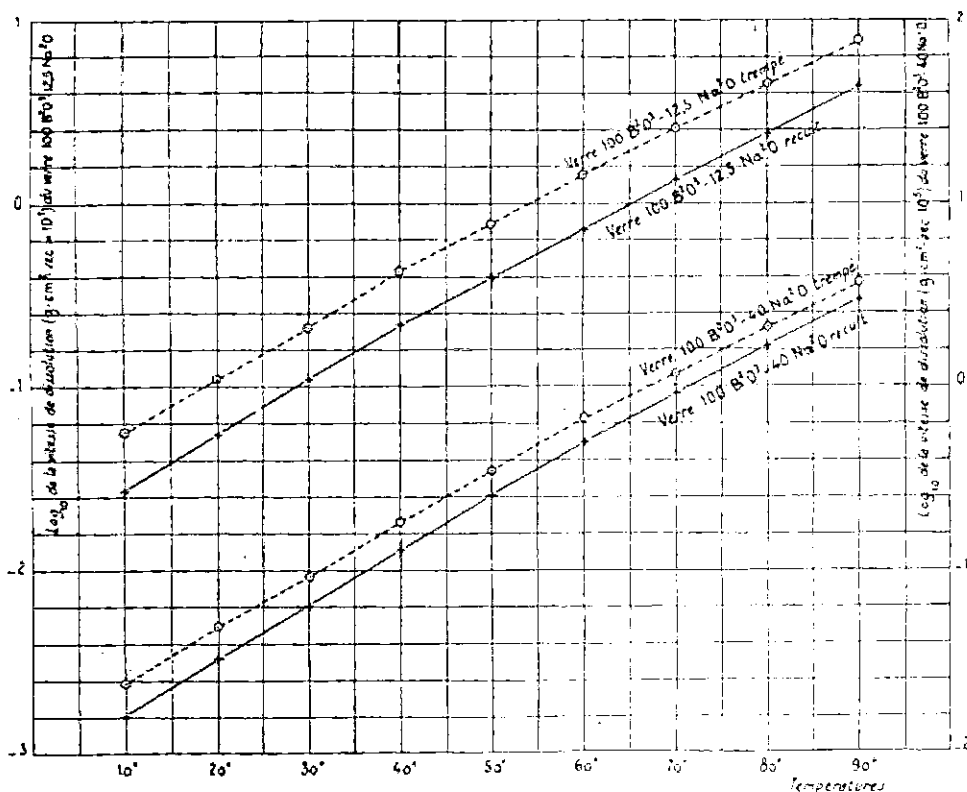


Fig 4

Logarithmes des vitesses de dissolution dans l'eau des verres boro-sodiques trempés et recuits de composition moléculaire 100 B_2O_3 -12,5 Na_2O et 100 B_2O_3 -40 Na_2O , en fonction de la température, pour une vitesse de rotation des verres sur eux-mêmes de 200 tours-min.

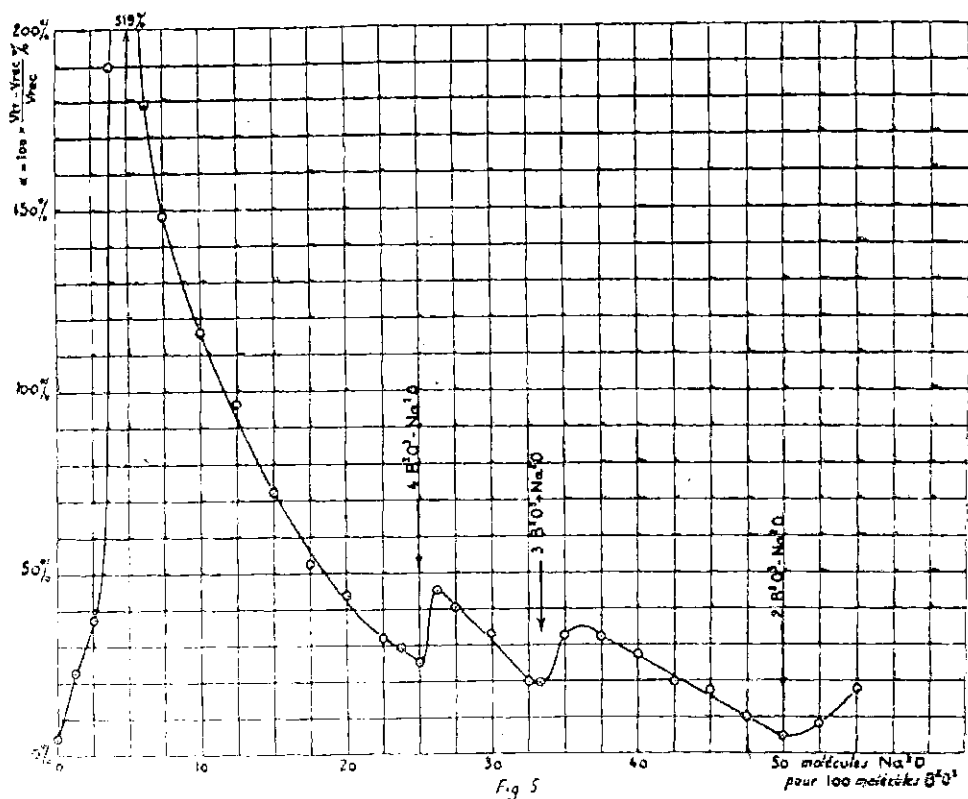
Les courbes représentent les logarithmes des vitesses de dissolution en fonction de la température (fig. 4 pour les verres trempés et recuits de composition $100 \text{ B}_2\text{O}_3$, $12,5 \text{ Na}_2\text{O}$ et $100 \text{ B}_2\text{O}_3$, $40 \text{ Na}_2\text{O}$) se rapprochent d'une droite dans de faibles intervalles de température. Le logarithme de la vitesse de dissolution est plus sensiblement proportionnel à l'inverse $\frac{1}{T}$ de la température absolue.

D. — Influence de la trempe.

Dans tous les cas examinés ici et pour des mesures effectuées dans les mêmes conditions la vitesse de dissolution dans l'eau d'un verre recuit est inférieure à celle du verre trempé correspondant**.

Mais la différence relative $\alpha = 100 \times \frac{V_{\text{tr}} - V_{\text{rec}}}{V_{\text{rec}}} \%$ des vitesses

de dissolution du verre trempé (V_{tr}) et recuit (V_{rec}) (ou accroissement relatif de la vitesse de dissolution du verre par la trempe en pour cent de la vitesse de dissolution du verre trempé) peut varier d'une façon considérable selon la composition du verre et pour un verre donné selon la vitesse de rotation et la température.



Différence relative des vitesses de dissolution dans l'eau des verres borosodiques trempés et recuits en fonction de la composition des verres, à 70° et pour une vitesse de rotation des verres sur eux-mêmes de 200 tours-min.

** L'attaque plus rapide des parties les plus trempées d'un verre est un des facteurs déterminant la formation des « figures de corrosion » à la surface des verres.

a) La courbe de la figure 5 représente l'évolution de la différence relative α , à 70° et pour une vitesse de rotation de 200 tours-min., en fonction de la *composition des verres boro-sodiques*. De quelques pour cent pour l'anhydride borique, cette différence croît ensuite très rapidement avec la teneur en Na_2O , surtout à partir de la composition 100 B_2O_3 .2,5 Na_2O et atteint une valeur supérieure à 500 0/0 vers 100 B_2O_3 .5 Na_2O . La valeur de α décroît ensuite, mais plus lentement qu'elle n'a cru et atteint un minimum (26 0/0) pour la composition stœchiométrique 4 B_2O_3 . Na_2O . Le même phénomène se reproduit ensuite deux fois, mais de façon beaucoup moins intense, pour des quantités croissantes de Na_2O . La valeur de α croît brusquement à partir de 4 B_2O_3 . Na_2O jusqu'à un maximum (45 0/0) puis diminue lentement jusqu'au minimum (19 0/0) correspondant à la composition 3 B_2O_3 . Na_2O . De même α augmente rapidement à partir de 3* B_2O_3 . Na_2O passe par un maximum (32 0/0) et décroît lentement jusqu'au dernier minimum, de la courbe (8 0/0) correspondant à la composition 2 B_2O_3 . Na_2O , il augmente ensuite à nouveau.

b) La valeur de la différence relative des vitesses de dissolution des verres trempés et recuits est influencée de diverses façons par la *vitesse d'agitation* selon la composition du verre, ainsi que les valeurs du tableau 3 le font ressortir.

TABLEAU III.

Composition des verres en molécules Na_2O pour 100 mol. B_2O_3	Différence relative $\alpha = 100 \frac{V_{\text{tr}} - V_{\text{rec}}}{V_{\text{rec}}} 0/0$ des vitesses de dissolution dans l'eau à 70° des verres trempés et recuits					
	Vitesses de rotation en tours-minutes					
	0	10	25	80	200	400
0	5	6	2	3	5	4
2,5	2	9	13	16	23	21
5,75	10	10	25	75	189	225
5	11	36	153	287	519	536
7,5	122	147	202	280	148	150
10	118	171	177	139	116	111
20	59	55	48	44	44	42
30	43	37	30	28	32	26
40	44	44	41	29	27	26
50	3	0	9	17	5	4

La valeur de α est à peu près constante pour l'anhydride borique. Pour les verres boro-sodiques on peut distinguer les trois cas suivants :

α croît avec la vitesse de rotation pour les verres de composition comprise entre 1,25 et 5 Na_2O pour 100 B_2O_3 . Cet accroissement est particulièrement considérable pour le verre 100 B_2O_3 .5 Na_2O (α passe de 11 0/0 à 536 0/0 lorsque la vitesse de rotation augmente de 0 à 400 tours).

α décroît légèrement avec la vitesse de rotation dans le cas des verres de composition comprise entre 12,5 et 45 Na_2O pour 100 B_2O_3 .

α augmente avec la vitesse de rotation puis diminue pour les verres de composition comprise entre 6,25 et 10 Na₂O ou de teneur en Na₂O supérieure à 45 Na₂O pour 100 B₂O₃.

Dans les différents cas α tend vers une valeur limite lorsque la vitesse de rotation dépasse une certaine valeur, tout comme les valeurs des vitesses de dissolution des verres trempés et recuits.

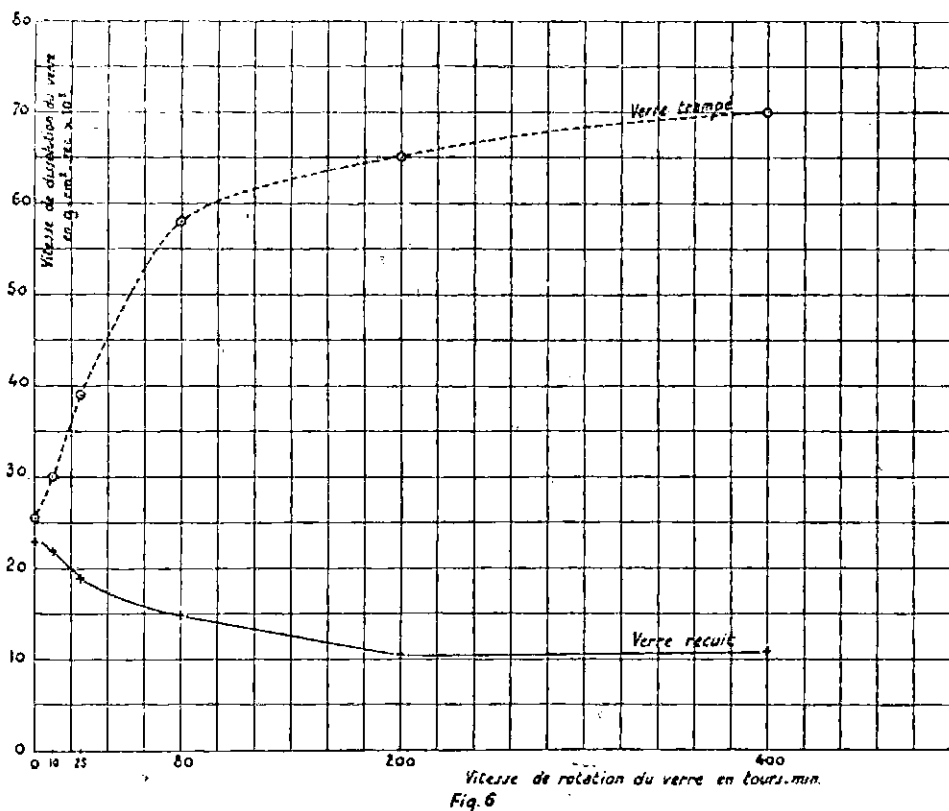


Fig. 6
Vitesse de dissolution dans l'eau du verre trempé et du verre recuit de composition moléculaire 100 B₂O₃.5 Na₂O, à 70°, en fonction de la vitesse de rotation du verre sur lui-même.

Les courbes des figures 6 et 7 représentent les valeurs des vitesses de dissolution des verres 100 B₂O₃.5 Na₂O (fig. 6) et 100 B₂O₃.7,5 Na₂O (fig. 7) trempés et recuits en fonction de la vitesse de rotation. Les vitesses de dissolution des verres 100 B₂O₃.5 Na₂O trempés et recuits sont très voisines lorsque les verres sont immobiles (23×10^{-5} g-cm²-sec verre recuit et $25,5 \times 10^{-5}$ g-cm²-sec verre trempé), puis lorsque la vitesse de rotation augmente la vitesse de dissolution croît rapidement pour le verre trempé alors qu'elle diminue pour le verre recuit; pour des vitesses de rotation plus considérables (200 et 400 tours-min.), la vitesse de dissolution du verre trempé tend vers un maximum et celle du verre recuit vers un minimum. Les valeurs des vitesses de dissolution des verres 100 B₂O₃.7,5 Na₂O présentent une chute rapide à partir d'une certaine composition, mais cette chute se produit pour une vitesse de rotation moindre dans le cas du verre recuit.

c) La valeur α de la différence relative de la vitesse de dissolution des verres trempés et recuits décroît en moyenne légèrement

lorsque la *température augmente* ainsi que le montrent les résultats du tableau 4.

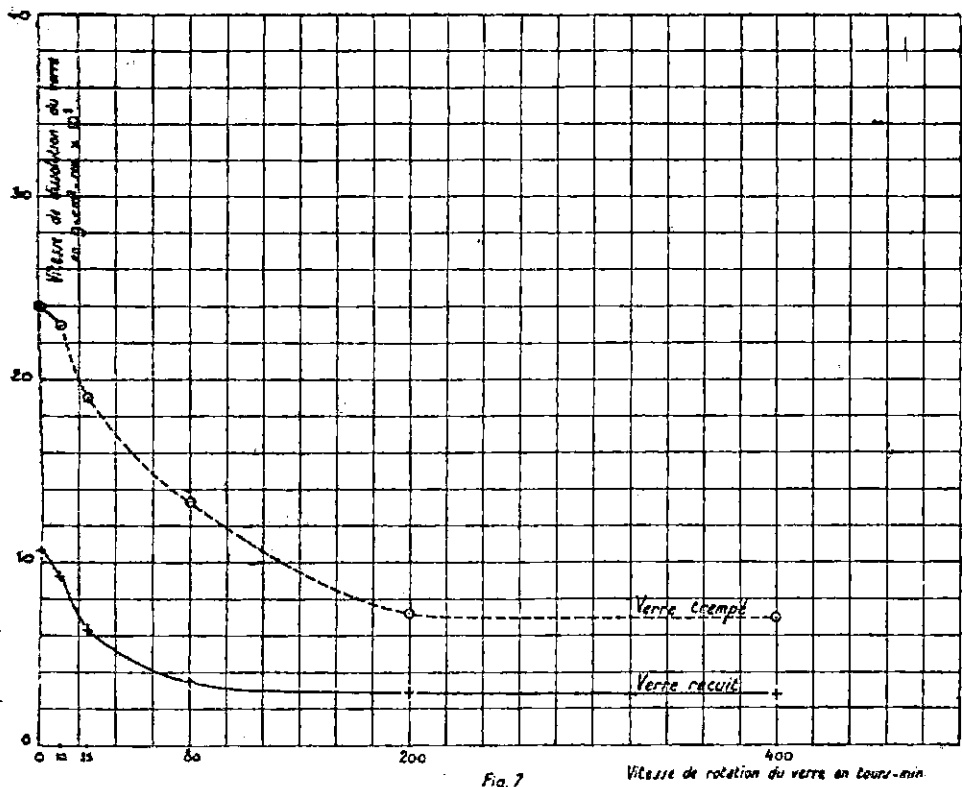


Fig. 7

Vitesse de dissolution dans l'eau du verre trempé et du verre recuit de composition moléculaire 100 B₂O₃-7,5 Na₂O, à 70°, en fonction de la vitesse de rotation du verre sur lui-même.

TABLEAU IV.

Différence relative = $100 \times \frac{V_{tr} - V_{rec}}{V_{rec}}$ 0/0 des vitesses de dissolution dans l'eau des verres trempés et recuits (pour une vitesse de rotation de 200 tours-min.)

Température (en degrés)	Composition des verres en molécules Na ₂ O pour 100 mol. B ₂ O ₃				
	0	12,5	25	40	50
10	20	107	50	50	25
30	18	91	35	44	24
50	16	92	33	38	14
70	10	93	26	27	5
90	8	75	25	23	2

ESSAI D'INTERPRÉTATION DU PROCESSUS DE DISSOLUTION DES VERRES BORO-SODIQUES DANS L'EAU.

D'après la théorie de Nernst (12) et Brunner (13) la vitesse de dissolution d'un solide est régie par la vitesse de diffusion des produits de la réaction dans le solvant. La quantité *dM* de substance dissoute dans le temps *dt* serait donnée par la formule de Brunner $\frac{dM}{dt} = \frac{DS}{\delta} (C_{\infty} - C)$ où *D* est le coefficient de diffusion,

Si la surface du corps se dissolvant, C_{∞} la concentration de la solution saturée, C la concentration de la solution au moment de la réaction, δ une épaisseur de liquide fixe, supposé par la théorie, se trouvant immédiatement à la surface du corps en dissolution (couche de diffusion). La formule de Brunner n'est pas valable cependant pour les verres car on ne peut parler de la solubilité des verres au sens thermodynamique du mot.

De nombreux travaux permettent de mettre en doute l'existence d'une couche de diffusion à la surface des solides se dissolvant dans un liquide. Cette couche, si elle existe, doit être extrêmement mince : en effet, Spangenberg (14) a montré par des observations microscopiques que les mouvements de la solution se propagent à 0,4 micron de la surface d'un cristal de chlorure de sodium placé dans l'eau. Bulkley (15) déce les mouvements du liquide dans un tube capillaire à une distance de 0,03 micron de la surface. Ces résultats sont très inférieurs à l'épaisseur que la théorie donne à la couche de diffusion (20 à 50 microns).

Les vitesses de dissolution se font d'une manière très différente selon la nature du verre et les conditions opératoires; examinons le cas de chacune des catégories de verre établies précédemment :

a) *Verres dont la vitesse de dissolution croît avec l'agitation* (verres pauvres en Na_2O). — En l'absence d'agitation ou lorsque l'agitation ne dépasse pas une certaine valeur, la vitesse de dissolution semble être régie par la vitesse de diffusion des produits de la réaction dans l'eau. Par contre, les résultats tendant vers une valeur limite obtenus à partir d'une vitesse de rotation du verre suffisante, doivent correspondre à une véritable vitesse d'attaque du verre par l'eau, la vitesse de diffusion des produits de la réaction étant alors supérieure à la vitesse de réaction du verre boro-sodique et de l'eau.

b) *Verres dont la vitesse de dissolution décroît avec l'agitation*. — Le même raisonnement est valable ici, la vitesse de dissolution des verres de cette catégorie étant plus grande dans les solutions concentrées formées par l'accumulation des produits de la réaction au voisinage de la surface du verre, par suite d'une vitesse de diffusion insuffisante. La dissolution observée correspond dans ce cas à une attaque du verre pour une solution d'acide borique et de divers borates de sodium dans l'eau et non à l'attaque du verre par l'eau.

Il est possible de se faire une idée d'un tel phénomène en traitant un verre donné par des solutions de concentrations différentes obtenues par la dissolution de ce verre dans l'eau. Il faut remarquer que ces essais n'ont pas de valeur absolue, les différents produits de la réaction (acide borique, borates de sodium, ions Na^+ ...) n'ayant pas la même vitesse de diffusion, la composition de la solution au voisinage de la surface du verre n'a pas obligatoirement une composition semblable à celle obtenue synthétiquement par dissolution du verre dans l'eau. Le cas du verre d'anhydride borique dont la dissolution dans l'eau donne l'acide borique BO_2H_3 fait peut-être exception. Les vitesses de dissolution du verre $100 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ Na}_2\text{O}$ et celle du verre d'anhydride borique

dans des solutions aqueuses de différentes concentrations formées respectivement par la dissolution de chacun de ces verres dans l'eau figurent sur les tableaux 5 et 6 ***.

TABLEAU V.

Concentration de la solution en g de 100 $B_2O_3-10 Na_2O$ pour 100 cm ³ de solution	Vitesse de dissolution en g-cm ² -sec. $\times 10^5$ à 70° et pour une vitesse de rotation de 200 tours-min. du verre 100 $B_2O_3-10 Na_2O$ recuit
0 0/0	1,85
5	3,5
10	5,5
15	7,5
17	8,5
Solution saturée	7,5
($\approx$ 19 0/0)	

TABLEAU VI.

Concentration de la solution en g de B_2O_3 pour 100 cm ³ de solution	Vitesse de dissolution en g-cm ² -sec. $\times 10^5$ à 70° et pour une vitesse de rotation de 200 tours-min. du verre d'anhydride borique recuit
0 0/0	108
2,5	75
5	45
7,5	25
Solution saturée ($\approx$ 10 0/0)	Faible (formation de cristaux d'acide borique sur la surface du verre).

La vitesse de dissolution du verre 100 $B_2O_3-10 Na_2O$ croît en fonction de la concentration de la solution, passe par un maximum, puis décroît légèrement, la solubilité restant considérable dans la solution saturée. Il est ainsi facile de comprendre que la solubilité de ce verre dans l'eau diminue lorsque l'agitation augmente, la diffusion plus rapide des produits de la réaction entraînant une vitesse d'attaque plus faible du verre par des solutions au contact de plus en plus diluées. On remarque que la concentration de la solution au voisinage du verre doit être considérable en l'absence d'agitation, la vitesse de dissolution ($6,8 \times 10^5$ g-cm²-sec.) étant du même ordre de grandeur que les valeurs élevées observées pour les vitesses de dissolution dans les solutions concentrées.

La vitesse de dissolution du verre d'anhydride borique, par contre, décroît lorsque la concentration de la solution en acide borique augmente, elle devient même très faible dans la solution saturée, ceci explique la faible vitesse de dissolution de ce verre dans l'eau en l'absence d'agitation. On remarque dans ce dernier cas, si la température n'est pas trop élevée (inférieure à 50°), la formation de cristaux d'acide borique sur la surface du verre ****.

*** La solubilité de l'acide borique BO_2H_3 dans l'eau est de 3,47 0/0 (10°); 6,43 0/0 (31°); 10,35 0/0 (50°); 15,58 0/0 (69°); 23,94 0/0 (90°) (Sborgi et Ferri, 16). Celle du borate $2 B_2O_3-Na_2O$ de 1,60 0/0 (10°); 3,75 0/0 (30°); 9,50 0/0 (50°); 19,60 0/0 (70°); 28,97 0/0 (90°) (Sborgi et Gallichi, 17).

Les borates de sodium riches en anhydride borique susceptibles de se former dans le système $B_2O_3-Na_2O-H_2O$ sont 5 $B_2O_3-Na_2O-10 H_2O$, 2 $B_2O_3-Na_2O-5 H_2O$, 2 $B_2O_3-Na_2O-10 H_2O$ (borax).

**** D'après Myers (18) l'anhydride borique ne se dissoudrait pas immédiatement dans l'eau, la dissolution étant précédée d'un gonflement du produit apparaissant après un certain temps de contact. Les résultats présents montrent au contraire que la dissolution est immédiate. Si la température n'est pas trop élevée et si l'agitation n'est pas trop considérable, la solution se sature en acide borique au voisinage du verre, l'anhydride borique restant se transforme alors en acide borique (la masse précédemment vitreuse gonfle et devient blanche et opaque).

La dissolution du verre $100 \text{ B}_2\text{O}_3.5 \text{ Na}_2\text{O}$ dans les solutions de ses produits de dissolution dans l'eau se fait selon le premier processus pour le verre recuit et suivant le second pour le verre trempé. La vitesse de dissolution des deux verres est faible et du même ordre dans la solution saturée, elle croît ensuite rapidement avec la dilution, la vitesse de dissolution du verre trempé étant supérieure à celle du verre recuit, puis pour des dilutions plus grandes la vitesse de dissolution du verre recuit passe par un maximum et décroît jusqu'à la valeur correspondant à l'eau pure tandis que la vitesse de dissolution du verre trempé continue à croître.

c) *Verres dont la vitesse de dissolution reste sensiblement constante, augmente ou diminue légèrement jusqu'à une certaine vitesse d'agitation, puis décroît ensuite rapidement et suit le processus précédent (b).* Ce cas se rattache au précédent, les vitesses de dissolution étant susceptibles de décroître à partir d'une certaine concentration en produits dissous. Si pour des vitesses d'agitation peu considérables, la teneur en produits dissous est supérieure ou voisine de cette dernière concentration, une augmentation de la vitesse de rotation pourra ne produire que de faibles effets de diminution ou d'augmentation de la vitesse de dissolution jusqu'à ce qu'une certaine concentration soit atteinte. Ensuite, pour des vitesses de rotation croissantes, la vitesse de dissolution décroît rapidement et tend vers une valeur limite selon le processus précédent.

Dans les différents cas, les limites vers lesquels tendent les valeurs des vitesses de dissolution doivent correspondre à des vitesses d'attaque véritables du verre par l'eau sans intervention de la diffusion. La comparaison des résultats obtenus avec les variétés trempées et recuites de certains verres permet de mieux mettre en évidence ce phénomène.

Le verre trempé et le verre recuit de composition $100 \text{ B}_2\text{O}_3.5 \text{ Na}_2\text{O}$ (fig. 5) ont, en l'absence d'agitation, une vitesse de dissolution semblable, la composition chimique globale des deux verres étant la même les produits formés par l'attaque de l'eau sont identiques et diffusent de façon identique, les conditions opératoires étant les mêmes. A mesure que la vitesse de rotation croît, les vitesses de dissolution tendent de plus en plus vers les vitesses de réaction du verre et de l'eau, le verre trempé dont la constitution physicochimique diffère profondément de celle du verre recuit a alors une vitesse de dissolution très supérieure à celle de ce dernier. Les différences de vitesses de dissolution des verres trempés et recuits ne peuvent donc s'expliquer par un phénomène de diffusion. La théorie de Nernst-Brunner ne semble pas applicable ici, l'épaisseur de la couche de diffusion adhérente au verre qu'elle suppose devrait être la même dans les deux cas pour une vitesse d'agitation donnée, aussi bien qu'en l'absence d'agitation; par suite les vitesses de dissolution des verres trempés et recuits, semblables lorsque les verres sont immobiles, devraient l'être aussi pour chaque vitesse de rotation, et varier ainsi de la

même manière en fonction de cette vitesse. Les résultats précédents montrent qu'il n'en est rien.

Ainsi que les essais des tableaux V et VI le fait ressortir, les verres boro-sodiques sont solubles même dans une solution aqueuse saturée par les produits de la réaction du verre et de l'eau. Cette réaction est irréversible, on ne peut en effet reformer le verre à partir d'une solution saturée de ses produits de dissolution. Par contre le verre continue à se dissoudre dans ces solutions saturées parfois même plus rapidement que dans l'eau pure, la réaction se poursuivant jusqu'à disparition totale du verre, tandis qu'il se forme des produits cristallisés thermodynamiquement stables à la température de l'essai. Ceci est tout à fait général pour les verres, il n'est pas possible de considérer leurs vitesses d'attaques par les agents chimiques comme des vitesses d'attaques au sens thermodynamique du mot.

L'auteur étudiera dans une autre note la constitution des verres boro-sodiques et l'influence de la trempe sur cette constitution, en se servant en particulier des résultats précédents.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. FOEX, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 278; *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1056.
- (2) R. L. MULLER et T. V. WEINSTEIN, *Acta Physicochim. UBSS*, 1935, **3**, 465; *J. Chim. Phys. URSS*, 1936, **7**, 364.
- (3) R. L. MULLER, *Acta Physicochim. URSS*, 1936, **4**, 99; *J. Chim. Phys. URSS*, 1936, **7**, 388 et 599.
- (4) S. I. IOFE, *Trans. State Inst. Build. Mat. Glas. (Moscou)*, 1930, n° 29, p. 3.
- (5) E. BERGER, *Glastechn. Ber.*, 1934, **12**, 189.
- (6) G. TAMMANN, *Z. Anorg. Chem.*, 1914, **90**, 297; *Glastechn. Ber.*, 1930, **7**, 454.
- (7) J. ENSS, *Glastechn. Ber.*, 1928, **5**, 449 et 509.
- (8) PALMER, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1656.
- (9) KOZO TABATA et TARO MORIGA, *Journ. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1933, **38**, 70.
- (10) G. KEPPELER et M. THOMAS, *Keram. Rund.*, 1934, **42**, 69, 81, 96, 121 et 136.
- (11) V. DIMBLEY et W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass. Tech.*, 1939, **28**, 242.
- (12) W. NERNST, *Z. Physik. Chem.*, 1904, **47**, 52.
- (13) E. BRUNNER, *Z. Physik. Chem.*, 1904, **47**, 56.
- (14) K. SPANGENBERG, *Z. Krist.*, 1923, **59**, 383.
- (15) R. BULKLEY, *Bar. Sland. J. Research*, 1931, **6**, 89.
- (16) U. SBORGI et L. FERRI, *Atti Acad. Lincei*, 1922, **13**, 586.
- (17) U. SBORGI et E. GALLICHI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1924, **54**, 263.
- (18) J. E. MYERS, *J. Chem. Soc.*, 1917, **111**, 176.

N° 35. — Etude de la constitution des verres boro-sodiques et de l'influence de la trempe sur cette constitution* ; par Marc FOEX.

(23.12.41.)

L'auteur passe en revue les différentes études de propriétés physiques des verres du système $B_2O_3-Na_2O$ en fonction de la composition. Les divers points singuliers (maxima, minima, points d'inflexions, coudes brusques) que ces résultats font ressortir conduisent à admettre dans ces verres la présence des composés $4 B_2O_3-Na_2O$, $3 B_2O_3-Na_2O$ et celle plus douteuse du borate $2 B_2O_3-Na_2O$. La trempe se présente comme un phénomène complexe apportant différentes modifications à la constitution des verres boro-sodiques. L'auteur essaye d'interpréter l'évolution des diverses propriétés physiques des verres trempés et recuits de ce système en fonction de la teneur en Na_2O , il examine en particulier les valeurs des densités et des vitesses de dissolution dans l'eau précédemment établies par lui.

De nombreux travaux ont été publiés sur l'état vitreux. Tout d'abord on a considéré les verres comme des liquides surfondus dont les propriétés évoluaient d'une manière régulière lorsque la température augmentant on les faisait passer d'un état mécaniquement solide à l'état liquide. Cette manière de voir a été infirmée par Samsoen (3) et de nombreux autres auteurs qui ont montré une brusque variation du coefficient de température des différentes propriétés physiques des verres en un « point de transformation » caractéristique de chacun d'entre eux et correspondant au début du ramolissement (transformation du second ordre).

En ce qui concerne la connaissance de l'« état vitreux » des progrès importants ont été récemment réalisés. On considère généralement aujourd'hui que les verres sont formés de groupements moléculaires plus ou moins importants associés ou non à des ions selon les cas (4). Certains auteurs ont émis des théories considérant les verres comme formés de germes cristallins, mais plus nombreux sont, à l'heure actuelle, ceux qui attribuent aux verres une structure propre :

D'après Zachariasen (5 et 6) les forces qui relient les atomes dans le verre sont de même nature que dans un cristal, dans de grands intervalles de température les atomes oscillent autour de positions d'équilibres bien définies, mais alors que dans un cristal il y a symétrie et périodicité de ces positions, ni l'une ni l'autre de ces propriétés n'existent pour un verre. Les verres se différencient des liquides par la présence pour chaque atome, d'atomes voisins déterminés et permanents à des distances définies. En outre Zachariasen donne des règles sur la façon dont les atomes d'oxygène sont reliés et répartis dans les verres d'oxydes A_mO_n . Un atome d'oxygène

(*) Voir les notes précédentes de l'auteur sur les vitesses de dissolution dans l'eau (1), les densités et les spectres de diffraction de rayons X (2) des verres boro-sodiques trempés et recuits de différentes compositions.

n'est pas lié à plus de deux atomes A. — Le nombre des atomes d'oxygène entourant les atomes A doit être petit. — Les polyèdres oxygène ont des sommets communs les uns avec les autres, non des arêtes ou des faces. — Enfin 3 sommets dans chaque polyèdre oxygène doivent être en commun.

Warren et ses collaborateurs (7 à 12), en analysant par la méthode de Fourier les bandes floues de diffraction aux rayons X de certains verres (B_2O_3 , SiO_2 , borates et silicates alcalins...), ont obtenu pour l'arrangement atomique de ces verres des résultats confirmant ceux de Zachariasen.

En particulier Biscoe et Warren (10) expliquent l'évolution des constantes physiques des verres boro-sodiques avec leur teneur en Na_2O par la transformation de l'atome de bore de l'anhydride borique, qui de tri devient tétracoordonné, lorsqu'un oxyde métallique est présent pour apporter l'oxygène supplémentaire nécessaire. Cette transformation ne serait toutefois plus complète à partir de 16 0/0 Na_2O et il apparaîtrait alors des oxygènes reliés à un seul atome de bore. Les auteurs supposent que ce processus doit expliquer en particulier les maxima et les minima présentés par certaines propriétés de ces verres : Dans le système SiO_2 . B_2O_3 . Na_2O un maximum de densité a lieu lorsque le bore est entièrement tétracoordonné (rapport $\frac{B_2O_3}{Na_2O} = 1$).

Plus récemment, Kordes (13), se basant sur la théorie de Zachariasen et Warren, a essayé d'expliquer l'évolution des volumes moléculaires et des indices de réfraction des verres boro-sodiques en fonction de leur composition et en particulier la contraction subie par l'anhydride borique sous l'action d'une faible quantité d'alcali.

Cependant par le processus précédent il n'est possible d'expliquer qu'un petit nombre des accidents présentés par les variations des propriétés des verres en fonction de leur composition, et non les diverses particularités se produisant pour certaines compositions stoechiométriques.

Les composés définis dans les verres boro-sodiques.

La formation dans les verres de molécules de composés définis (borates, silicates...) paraît très probable. En effet de nombreuses études de variations de propriétés physiques des verres en fonction de leur composition présentent des points singuliers (maxima, minima, points d'inflexions, coudes brusques) pour des compositions correspondant à des composés définis que l'on peut obtenir par ailleurs cristallisés.

Cependant seul un petit nombre d'études de propriétés physiques de systèmes vitreux ont été effectuées avec un nombre d'essais suffisants pour permettre de tracer une courbe détaillée. De plus la plupart des auteurs ont utilisé des verres dont l'état de trempe ou de recuit n'était pas défini, ce qui enlevait toute précision à des mesures parfois excellentes par ailleurs. Aussi

n'ont-ils remarqué le plus souvent que les points singuliers les plus marqués, c'est-à-dire les maxima et les minima, tandis que les variations d'un ordre inférieur tels les points d'inflexion sont passées presque toujours inaperçues.

Les verres à base d'anhydride borique ont été plus spécialement étudiés. L'anhydride borique est un verre pratiquement très stable (point de transformation $\pm 205^\circ$) de constante diélectrique 3,5 (Thomas, 14) ne renfermant pas de molécules polaires et qui possède la propriété de dissoudre certains oxydes métalliques. Les verres formés par adjonction d'oxydes métalliques à l'anhydride borique renferment des molécules polaires et possèdent des propriétés très différentes de celles de ce premier verre. Diverses études de propriétés des verres boro-alcalins et plus spécialement des verres boro-sodiques ont été effectuées.

Les différentes propriétés des verres du système $B_2O_3-Na_2O$ étudiées sont les suivantes :

Températures de transformation (points de transformation) : Samsoen (3), Gooding et Turner (15), Jenckel (16), Leonteva (17).

Viscosités. A température élevée (verres fluides) : Volarovitch et Tolstoï (18).

Volumes spécifiques. — En dessous du point de transformation : Gooding et Turner (15), Jenckel (16), Wulff et Majundar (19), Biltz et ses collaborateurs (23) et l'auteur (2).

Au-dessus du point de transformation : Leonteva (21).

Coefficients de dilatation. — En dessous du point de transformation : Grenet (20), Samsoen (3), Gooding et Turner (15). En dessus du point de transformation : Samsoen (3), Volarovitch (22).

Indices de réfraction : Jenckel (16), Wulff et Majundar (19), Biltz et ses collaborateurs (23) et Kordes (13).

Conductibilités électriques : Spaght et Clark (24), Müller et ses collaborateurs (25 à 27).

Pertes diélectriques : Skanavi et Martyashov (28).

Vitesses de dissolution dans l'eau : Müller et Weinstein (29 et 30) et l'auteur (1).

L'auteur a étudié les densités et les vitesses de dissolution dans l'eau de 29 verres boro-sodiques de compositions différentes, examinés chacun à l'état trempé et à l'état recuit. Les divers autres systèmes étudiés ne portent que sur un nombre très inférieur de verres.

Les travaux précédents mettent en évidence différentes singularités des variations des propriétés des verres du système $B_2O_3-Na_2O$ en fonction de la composition. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Ces résultats et en particulier ceux de l'auteur montrent l'existence probable dans les verres boro-sodiques des composés $4 B_2O_3-Na_2O$ et $3 B_2O_3-Na_2O$. Celle du composé $2 B_2O_3-Na_2O$ paraît moins certaine, les différentes courbes obtenues par l'auteur ne présentant que de faibles singularités au voisinage de cette composition. L'insuffisance du nombre d'essais effectués peut expliquer que certaines des études précédentes ne mettent en

évidence qu'un des deux composés $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.
Les composés $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$

Composés mis en évidence

Propriétés étudiées	Conditions opératoires	$4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	Auteurs
Températures de transformat.	Déterminées par mesures de la dilat. / des verres.			Maxim.	Samsoen (3).
	Déterminées par mesures de la viscosité des verres.	Coude		Coude	Jenckel (16).
	Déterminées par mesures de la rigidité des verres.		Maximum		Leonteva (17).
Viscosités.	En dessus des températures de transfor- (650° à 750°).	Maximum	Maximum		Volarovitch et Tolstol (18).
Volums spécifiques.	En dessous des températures de transfor- mation (20°).	Coude	$\frac{\Delta V}{V} \text{ maxim.}^a$	$\frac{\Delta V}{V} \text{ maxim.}^a$	D'après Gooding et Turner (15).
	En dessus des températures de transfor- mation (800° à 1200°).		$\frac{\Delta V}{V} \text{ maxim.}^a$	Coude (?)	L'auteur (2).
Coefficients de dilatation.	En dessous des températures de transfor- mation (15°).	Minimum		Maxim.	Samsoen (3).
Vitesses de dissolution dans l'eau.	En dessous des températures de transfor- mation (10° à 90°).	Maximum ^b	Maximum ^b	(?) ^b	L'auteur (1).
Différences relatives des vitesses de dissolution dans l'eau des verres trempés et recuits.	En dessous des températures de transfor- mation (10° à 90°).	Minimum	Minimum	Minim.	L'auteur (1).

a. Un maximum pour le rapport $\frac{\Delta V}{V}$ (accroissement relatif du volume pour une variation donnée de la composition) correspond à un point d'inflexion de la courbe des volumes spécifiques en fonction de la composition.

b. Les vitesses de dissolution dans l'eau obtenues pour les compositions $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ sont supérieures à celles qu'indiqueraient une courbe continue évitant ces points. Même phénomène mais peu net pour $2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

En outre les composition singulières suivantes ont été indiquées par différents auteurs : $6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (coefficients de dilatation, minimum, Jenckel, 16), $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (coefficients de dilatation, minimum, Gooding et Turner, 15), $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Na}_2\text{O}$ (coefficients de dilatation, minimum, Grenet, 20 et températures de transformation, maximum, Gooding et Turner, 15),

existent à l'état cristallisé ainsi que l'étude du système cristallin B_2O_3 - Na_2O le fait ressortir (Ponomareff, 31; Menzel, 32; Jenckel, 33; Morey et Merwin, 34).

On remarque en particulier que les courbes représentant les points de transformation des verres en fonction de la composition, présentent souvent un caractère analogue aux courbes de fusion des produits cristallisés.

L'existence de tels phénomènes dans les verres est probablement très générale et les différentes courbes représentant les variations des propriétés physiques en fonction de la composition doivent toutes présenter des points singuliers pour les mêmes compositions correspondant à des composés définis, mais les singularités dans certains cas peuvent n'être que très faibles. Quelques systèmes vitreux ne formant pas de composés définis ne présentent aucune irrégularité, il en est ainsi pour le système B_2O_3 - SiO_2 (13).

L'évolution des propriétés physiques des verres en fonction de la composition est donc un phénomène rendu très complexe en particulier par l'existence de composés définis. Les molécules de composés définis pouvant être en outre partiellement dissociées, former des associations plus ou moins importantes..., il n'est pas possible de déduire les valeurs des constantes physiques des verres de leur composition par des formules simples, ainsi que cela a été souvent essayé **.

La présence de composés définis dans les verres est mis en outre en évidence par d'autres phénomènes se produisant à des températures supérieures à celles des points de transformation, dans les produits fondus :

Certains verres se séparent lors de leur préparation en deux phases liquides, dont l'une serait formée principalement par un composé fondu (l'auteur, 37). C'est en particulier le cas des solutions d'oxydes de forme XO dans l'anhydride borique, donnant une phase très riche en anhydride borique et l'autre de composition se rapprochant souvent de celle d'un borate défini; ou encore des séparations liquides obtenues en ajoutant un oxyde de caractère plus acide que l'anhydride borique (P_2O_5 , WO_3 ...) aux solutions boriques fondues préalablement homogènes de certains oxydes (PbO , Ag_2O ...), il se forme alors une phase liquide de composition très voisine de celle d'un sel connu à l'état cristallisé (phosphates, tungstates...).

D'autre part l'auteur (38) a montré également que la composition d'un alliage fondu bimétallique en équilibre avec une deuxième phase liquide formée par un mélange des deux oxydes métalliques correspondants fondus pouvait être modifié d'une façon considérable par l'addition d'un oxyde acide (anhydride borique, silice...) (le rapport des proportions des métaux dans l'alliage varie de plus de cent fois dans certains cas). Cette action peut également être attribuée à la formation de composés définis plus ou moins stables, ainsi qu'il ressort de l'examen des variations de la com-

(**) Voir à ce sujet une étude récente de Kuan Ham, Safford et Silvermann (35 et 36).

position de l'alliage en fonction des quantités d'oxyde acide ajoutées.

Les différents aspects de la trempe des verres.

La trempe a pour effet de maintenir dans une certaine mesure le verre dans l'état où il se trouvait à température plus élevée, la viscosité, déjà considérable bien au-dessus du point de transformation, freinant les diverses modifications au cours du refroidissement. La trempe doit donc entraîner pour le verre une série de changements de structure ou de constitution dus aux divers phénomènes évoluant lors de la variation de température de la masse pâteuse.

A. — Tout d'abord la trempe supprimant brusquement les déplacements moléculaires de l'état liquide, les molécules resteraient en place présentant un écartement moyen plus grand que pour le verre recuit (Rencker, 39). Ceci correspond bien au fait que la densité du verre trempé est plus faible que celle du verre recuit.

B. — Les variations de température entraînant d'autre part une *modification des divers équilibres chimiques* au sein de la masse vitreuse, la trempe a pour effet de maintenir des états d'équilibres réalisés à température plus élevée. Par élévation de la température du verre au-dessus de son point de transformation, diverses modifications sont susceptibles de se produire :

a) Le degré d'association des molécules entre elles et la formation de molécules complexes dans la masse vitreuse pâteuse diminuent au fur et à mesure que la température s'élève. Ainsi l'anhydride borique présenterait 150 molécules associées à 300° et seulement 23 à 800° (Volarovitch et Leonteva, 40).

b) Les diverses espèces chimiques entrant dans la masse vitreuse peuvent exister sous plusieurs formes ayant leur domaine de stabilité propre, ou présentant entre elles un certain état d'équilibre pour une température donnée. Lebedeff (41) et Winter-Klein (42) supposent pour expliquer les effets produits par la trempe des verres l'existence de deux espèces vitreuses α et β , l'une stable à chaud, l'autre à froid, avec une zone d'équilibre où il y aurait, par variation de température, passage progressif d'une variété à l'autre. Le fait que les espèces chimiques susceptibles de donner des verres présentent généralement par ailleurs plusieurs variétés cristallines est à rapprocher de cette hypothèse ***.

c) Les molécules des composés contenus dans les verres peuvent présenter des phénomènes de dissociation ou d'ionisation, les nouvelles molécules ou les ions pouvant donner eux-mêmes des groupements plus ou moins complexes (formation de molécules polaires dans les verres contenant un oxyde métallique).

d) Berger (43) explique les phénomènes de trempe en se basant

(***) Il en est en particulier ainsi pour l'oxygène le soufre, le sélénium, la silice ou encore pour les borates $4 B_2O_3 \cdot Na_2O$, $3 B_2O_3 \cdot Na_2O$, $2 B_2O_3 \cdot Na_2O$.

sur la théorie de Zachariasen et Warren. D'après lui par élévation de température d'un verre contenant un oxyde métallique, il y aurait un élargissement de l'espace séparant les atomes d'oxygène et de métal ainsi qu'un changement du nombre de coordination des atomes de métal. A haute température chaque cation serait entouré de moins d'atomes d'oxygène. Les verres colorés (par les oxydes de fer, manganèse, chrome...) présentent en effet par chauffage ou par trempe des modifications de couleurs (spectres d'absorption) indiquant un changement des valeurs de coordination (Weyl et Thümen, 44).

L'ensemble de ces changements de constitution détermine les modifications subies par les propriétés des verres par trempe: certaines constantes physiques ont des valeurs plus considérables pour le verre trempé que pour le verre recuit, ce sont le volume spécifique (différence des volumes spécifiques des verres trempés et recuits pouvant atteindre quelques millièmes ou quelques pour cent) — le coefficient de dilatation (différence quelques pour cent au maximum) — la conductibilité électrique (différence plusieurs fois la valeur de la constante du verre recuit dans certains cas) — la vitesse d'attaque par les agents chimiques (plusieurs fois la valeur de la constante du verre recuit dans certains cas). D'autres constantes physiques, au contraire, ont des valeurs plus faibles pour le verre recuit, c'est en général le cas de l'indice de réfraction (différence quelques millièmes au maximum).

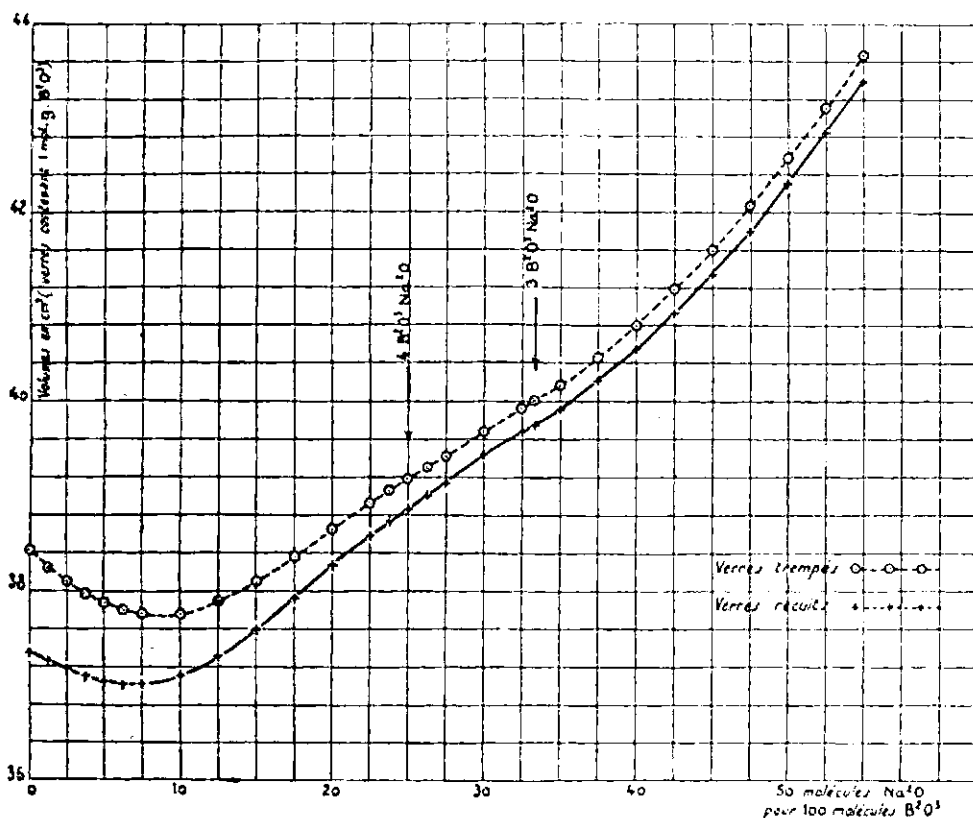
Par recuit ces modifications disparaissent. La température de transformation correspondrait à la température de recuit, autrement dit un verre recuit à cette température jusqu'à ce que ses différentes propriétés deviennent constantes est recuit pour toute température inférieure, par suite pour « tremper » un verre il faut le porter à une température supérieure à celle de son point de transformation (39, 41, 42, 43).

La « trempe mécanique » autrement dit l'ensemble des propriétés mécaniques spéciales (dureté, résistance mécanique, cassure par fragmentation en petits morceaux...) communiquées au verre par refroidissement rapide, est l'aspect de la trempe le plus anciennement connu. La trempe mécanique est due pour une part au fait que les couches internes, plus lentement refroidies que les couches externes, ne peuvent se contracter suffisamment (couches externes en compression, couches internes en extension) mais aussi à l'hétérogénéité physicochimique des différentes couches de ces verres (Taylor 45). La biréfringence du verre trempé semble due aux mêmes causes que la trempe mécanique.

Essai d'interprétation de la structure des verres boro-sodiques trempés et recuits à l'aide de l'évolution de différentes propriétés de ces verres en fonction de la composition.

Les courbes de la figure représentent les valeurs des volumes des verres boro-sodiques pour des teneurs croissantes en oxyde de sodium (d'après l'auteur). Les volumes initiaux sont, d'une

part, le volume moléculaire de l'anhydride borique recuit et, d'autre part, celui de l'anhydride borique trempé, on considère ensuite les volumes des verres boro-sodiques contenant une molécule g (69, 64 g) d'anhydride borique. L'anhydride borique subit une contraction considérable par adjonction de petites quantités d'oxyde de sodium. Cette contraction est moins forte pour le verre recuit (1,00 0/0, volume minimum vers la composition moléculaire $100 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 6,5 \text{ Na}_2\text{O}$) que pour le verre trempé (1,84 0/0, volume minimum vers $100 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ Na}_2\text{O}$).



Volumes à 20° des verres boro-sodiques trempés et recuits contenant une molécule-g d'anhydride borique en fonction de la composition de ces verres exprimée en molécules Na_2O pour 100 molécules B_2O_3 .

Examinons successivement le cas de l'anhydride borique et celui des verres boro-sodiques de différentes compositions.

a) *Verre d'anhydride borique.* — L'anhydride borique pur trempé est sensiblement moins dense que l'anhydride borique recuit. La différence (2,82 0/0 dans les essais ci-dessus) est plus importante que pour les divers verres boro-alcalins. Cette forte influence de la trempe sur le volume spécifique de l'anhydride borique serait due au coefficient de dilatation considérable de ce verre aussi bien en dessous qu'en dessus de son point de transformation et à sa viscosité importante à des températures élevées (faible coefficient de température de la viscosité) qui contribuerait à maintenir à température plus basse un écartement moyen considérable des molécules. Par contre, l'état de trempe du verre d'anhydride borique n'a que peu d'influence sur sa vitesse de dissolution dans l'eau, une évolution de température ne devant

entraîner que de faibles modifications des équilibres chimiques dans ce verre de composition simple.

b) *Verres boro-sodiques contenant de faibles quantités d'oxyde de sodium* (0 à 3 Ms Na_2O , verres recuits, ou 0 à 5 Ms Na_2O , verres trempés, pour 100 Ms B_2O_3). — Le verre d'anhydride borique présenterait des espaces libres non occupés par les molécules (Tammann et Jenckel 46 et 47). Dans les verres formés par l'anhydride borique et de faibles quantités d'oxyde de sodium, les molécules de borates de sodium ou les ions Na^+ formés se placeraient dans les intervalles laissés libres entre les molécules d'anhydride borique (Müller et Weinstein 29 et 30). On peut aussi supposer que les ions Na^+ peuvent prendre place dans l'édifice atomique formé par les atomes de bore et d'oxygène, en outre Kordes (13) pense que les intervalles libres peuvent être remplis par les oxygènes de Na_2O intervenant dans la transformation de la coordinence du bore qui de tri deviendrait tétracoordonné. De telle sorte que ces verres seraient formés d'une masse fondamentale d'anhydride borique enveloppant des molécules polaires ou des ions Na^+ et les isolant les uns des autres.

Une telle théorie permet d'expliquer : 1° la contraction de l'anhydride borique par adjonction d'oxyde de sodium; 2° les faibles modifications subies par la conductibilité électrique et la vitesse de dissolution dans l'eau, dont les valeurs restent voisines de celles de l'anhydride borique.

c) *Verres boro-sodiques contenant des quantités moyennes d'oxydes de sodium* (3 ou 5 Ms Na_2O à 25 Ms Na_2O pour 100 Ms B_2O_3). — A partir d'une certaine teneur en oxyde de sodium, les intervalles libres se saturent de molécules ou d'ions. Les molécules de borates de sodium et les ions Na^+ ne sont plus à partir de ce moment isolés les uns des autres et peuvent avoir une influence mutuelle. Par suite : 1° la contraction subie par le verre par adjonction d'oxyde de sodium devient de moins en moins importante, s'annule et fait place à une augmentation de volume; 2° la vitesse de dissolution dans l'eau tombe brusquement à une valeur très inférieure; 3° la conductibilité électrique augmente rapidement.

Les phénomènes précédents se produisent pour de plus faibles teneurs en oxyde de sodium dans le cas des verres recuits (100 B_2O_3 . 3 Na_2O) que dans celui des verres trempés (100 B_2O_3 . 5 Na_2O). Les espaces libres devant être plus restreints pour l'anhydride borique recuit que pour l'anhydride borique trempé, il est normal que ces espaces soient plus vite saturés. Ceci correspond à la contraction plus importante de volume du verre trempé par addition d'oxyde de sodium.

Le décalage des variations de certaines propriétés physiques en fonction de la composition selon l'état de trempé des verres entraîne des différences considérables entre les valeurs des constantes physiques correspondantes des verres trempés et recuits (la vitesse de dissolution dans l'eau du verre 100 B_2O_3 . 5 Na_2O et dans certaines conditions 6 fois plus grandes pour le verre trempé que pour le verre recuit).

d) *Verres boro-sodiques contenant de fortes quantités d'oxyde de*

sodium (25 à 55 Ms Na_2O pour 100 Ms B_2O_3). — Des explications analogues à celles données pour l'anhydride borique doivent également convenir pour les verres de compositions stoechiométriques $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Ces verres seraient formés de molécules des composés précédents et présenteraient également des espaces libres mais beaucoup plus restreints que pour l'anhydride borique. Par adjonction d'anhydride borique ou d'oxyde de sodium, les molécules d'anhydride borique ou des autres borates formés viendraient occuper ces intervalles.

Cette manière de voir expliquerait les phénomènes suivants, constatés en prenant pour points de départ les verres de compositions $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

1° Le volume des verres contenant une molécule g des composés précédents augmente pour des quantités croissantes d'oxyde de sodium, d'abord lentement puis de plus en plus vite; pour des quantités croissantes d'anhydride borique le volume augmente beaucoup plus rapidement mais également d'une façon accélérée.

2° La vitesse de dissolution dans l'eau diminue brusquement lorsque les quantités d'oxyde de sodium augmentent, elle diminue lentement ou ne subit que de faibles variations dans d'assez larges limites pour des quantités croissantes d'anhydride borique.

3° Le rapport des vitesses de dissolution dans l'eau des verres trempés et recuits est minimum pour ces verres, il croit lorsqu'on passe aux verres de compositions voisines plus riches en anhydride borique ou en oxyde de sodium.

Les faibles singularités observées au voisinage de la composition $2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ pourraient s'expliquer de la même façon que ci-dessus.

b, c et d. — En dehors du processus précédent, il est probable qu'une dissociation des molécules de borates de sodium plus importante pour les verres trempés que pour les verres recuits intervient, en particulier les premiers seraient à composition égale plus riches en ions Na^+ . Ceci expliquerait les faits suivants : 1° la vitesse de dissolution dans l'eau des verres boro-sodiques trempés est, dans les mêmes conditions, plus considérable que celle des verres recuits correspondants; 2° les singularités présentées par les diverses propriétés des verres boro-sodiques (volumes spécifiques, vitesses de dissolution dans l'eau...) pour les compositions stoechiométriques $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ sont moins nettement marquées pour les verres trempés que pour les verres recuits****. Il est en outre possible que cette ionisation soit beaucoup plus importante pour les solutions de borates de sodium diluées dans l'anhydride borique. La formation d'une plus grande proportion de molécules de borates non dissociées soit par augmentation de la teneur en borates de sodium, soit par recuit contri-

(****) Ceci est à rapprocher du fait que les courbes de viscosité des verres boro-sodiques présentent pour les compositions $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ des maxima d'autant plus nets que la température est plus élevée (Volarovitch et Tolstol, 18). On peut aussi remarquer dans le même ordre d'idée que les spectres de diffraction aux rayons X des verres boro-sodiques trempés sont composés de bandes plus diffuses et moins intenses que celles des verres recuits (l'auteur 2).

buerait à diminuer la vitesse de dissolution dans l'eau des verres boro-sodiques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 366.
- (2) M. FOEX, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 278; *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1056.
- (3) M. SAMSOEN, *Ann. Phys.*, 1928, **9**, 35.
- (4) G. HAGG, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 42.
- (5) W. H. ZACHARIASEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3841; *Glasstechn. Ber.*, 1933, **11**, 120; *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 162.
- (6) W. H. ZACHARIASEN et G. E. ZIEGLER, *Z. Kristall.*, 1932, **88**, 354.
- (7) B. E. WARREN, *Z. Kristall.*, 1933, **85**, 349; *J. Am. Ceram. Soc.*, 1934, **17**, 249; *Chem. Rev.*, 1940, **26**, 237.
- (8) B. E. WARREN et A. D. LORMING, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1935, **18**, 269.
- (9) B. E. WARREN, H. CRUTTER et O. MORNINGSTAR, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1936, **19**, 204.
- (10) J. BISCOE et B. E. WARREN, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1938, **21**, 287.
- (11) J. BISCOE, A. G. PINCUS, C. S. SMITH, M. DRUESNE et B. E. WARREN, *Glass Ind.*, 1940, **21**, 225.
- (12) B. E. WARREN et A. G. PINCUS, *Glass Ind.*, 1940, **21**, 225.
- (13) E. KORDES, *Zeit. Anorg. Chem.*, 1939, **241**, 1; *Zeit. Physik. Chem.*, 1939, **48**, 119 et 173.
- (14) B. THOMAS, *J. Phys. Chem.*, 1931, **85**, 2103.
- (15) E. J. GOODING et W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass. Techn.*, 1934, **18**, 32.
- (16) E. JENCKEL, *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 54; 1935, **41**, 211; *Z. Anorg. Chem.*, 1936, **227**, 214.
- (17) A. LEONTEVA, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1937, **7**, 937; *J. Chim. Phys. U. B. S. S.*, 1937, **10**, 279.
- (18) M. P. VOLAROVITCH et D. M. TOLSTOI, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S. (sc. math. nat.)*, 1930, p. 897; *J. Soc. Glass. Techn.*, 1934, **18**, 209.
- (19) P. WULFF et S. K. MAJUNDAR, *Z. Phys. Chem.*, 1936, **81B**, 319.
- (20) GRENET, *C. R. Acad. Sc.*, 1896, **128**, 891.
- (21) A. LEONTEVA, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 1936, **3**, 339; *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1937, **5**, 229.
- (22) M. P. VOLAROVITCH, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S. (sc. math. nat.)*, 1933, p. 663; *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1935, **2**, 695.
- (23) W. BILTZ, F. WEIBKE et L. SHRADER TRAEGER, *Z. Anorg. Chem.*, 1937, **234**, 253.
- (24) M. E. SPAGHT et J. D. CLARK, *J. Phys. Chem.*, 1934, **88**, 833.
- (25) R. L. MULLER et S. A. STCHSUKAREW, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 1930, **1**, 625; *Z. Physik. Chem.*, 1930, **150 A**, 439.
- (26) R. L. MULLER, *Physik. Zeit. Sov.*, 1932, **1**, 407; *Nature*, 1932, **129**, 507; *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1935, **2**, 103.
- (27) R. L. MULLER et B. I. MARKIN, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1934, **1**, 160 et 266; *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 1934, **5**, 1262 et 1272.
- (28) G. I. SKANAVI et K. I. MARTYASHOV, *J. Tech. Phys. U. R. S. S.*, 1939, **9**, 1024.
- (29) R. L. MULLER et T. V. WEINSTEIN, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1935, **3**, 465; *J. Chim. Phys. U. B. S. S.*, 1936, **7**, 364.
- (30) R. L. MULLER, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1936, **4**, 99; *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 1936, **7**, 388 et 599.
- (31) J. PONOMAREFF, *Z. Anorg. Chem.*, 1914, **89**, 388.
- (32) H. MENZEL, *Z. Anorg. Chem.*, 1935, **1**, 226.
- (33) E. JENCKEL, *Z. Anorg. Chem.*, 1936, **227**, 214.
- (34) G. W. MOREY et H. E. MERWIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2248.

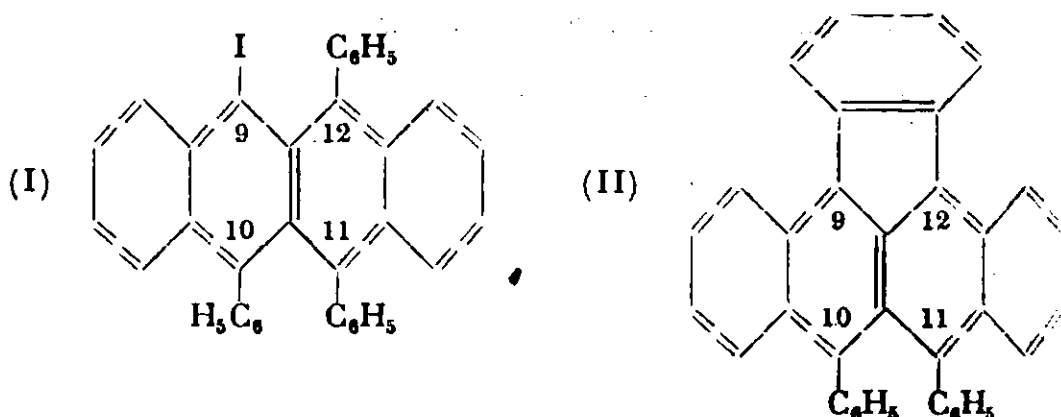
- (35) S. KUAN HAM, W. H. SAFFORD et A. SILVERMANN, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1940, **28**, 315 et 343.
- (36) S. KUAN HAM et A. SILVERMANN, *Glass Ind.*, 1940, **21**, 227.
- (37) M. FOEX, *Contribution à l'étude des solubilités et séparations dans les verres*, Thèse, Paris, 1939.
- (38) M. FOEX, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 607; *Rull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 897.
- (39) E. RENCKER, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **206**, 980 et 1396; *Rull. Soc. Chim.*, 1940, **7**, 673.
- (40) M. P. VOLAROVITCH et A. LEONTEVA, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 1937, **10**, 439; *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1937, **7**, 357.
- (41) A. LEBEDEFF, *Rev. d'Opt.*, 1936, **5**, 1.
- (42) N. WINTER KLEIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **201**, 339 et 1936; *Rev. d'Opt.*, 1936, **15**, 281 et 1937, **16**, 361.
- (43) E. BERGER, *Glaslechn. Ber.*, 1930, **8**, 339; 1934, **12**, 189.
- (44) W. WEYL et E. THUMEN, *Glaslechn. Ber.*, 1933, **11**, 113.
- (45) N. TAYLOR, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1938, **21**, 85.
- (46) G. TAMMANN, *Z. Anorg. Chem.*, 1915, **90**, 297.
- (47) G. TAMMANN et E. JENCKEL, *Z. Anorg. Chem.*, 1929, **184**, 716 et 1930, **186**, 171.

N° 36. — Photolyse et photooxydation de l'iodo-9.triphényl-10.11.12.naphtacène. $C_{26}H_{22}I$; par Marius BADOCHÉ.

(15.10.1941.)

La préparation de l'iodo-9 triphényl-10.11.12 naphtacène (anciennement dénommé iodotriphénylrubène), $C_{26}H_{22}I$, a été améliorée en solubilisant le magnésien $C_{26}H_{22}MgO$ dans le benzène avant de le faire réagir sur une solution benzénique d'iode; rendement 90 0/0. La chaleur à 160°, ainsi que les radiations visibles en l'absence d'oxygène, agissent sur l'iodotriphénylnaphtacène en libérant de l'iode avec formation de phénylène-9.12 diphényl-10.11 naphtacène. En présence d'oxygène, ces mêmes radiations conduisent à un photooxyde avec un rendement de 45 0/0. Soumis à l'action de la chaleur à 210°, celui-ci se décompose en donnant 47 0/0 d'oxygène calculé pour $C_{26}H_{22}O_2$.

Au cours de recherches antérieures (1), nous avons annoncé qu'en traitant par l'iode le dérivé magnésien $C_{26}H_{22}MgOC_6H_5$, lui-même formé par action de C_6H_5MgBr sur le tétraphényl-9.10.11.12 bis-époxy-9.10.11.12 tétrahydro-9.10.11.12 naphtacène, $C_{42}H_{38}O_2$, (dans l'ancienne nomenclature isooxyrubène), on obtenait un dérivé iodé, $C_{26}H_{22}I$, en cristaux rubis fondant à 270°. L'étude de ce dérivé, l'iodo-9 triphényl-10.11.12 naphtacène (form. I), a été reprise en vue, tout d'abord, d'en améliorer la préparation et ensuite d'examiner ses propriétés vis-à-vis de la lumière solaire, soit en l'absence, soit en présence d'oxygène.



Préparation de l'iodo-9 triphényl-10.11.12 naphtacène.

Le dérivé magnésien naphtacénique, $C_{36}H_{22}.MgOC_6H_5$, a été préparé suivant la technique antérieurement décrite (2); il est constitué par un précipité rouge orange en suspension dans l'éther, on le sépare du magnésium en excès en l'entraînant avec cinq fois environ son volume de benzène anhydre. Le magnésien se dissout immédiatement en communiquant à la solution une coloration rouge groseille. Dans celle-ci, refroidie dans l'eau glacée, on laisse tomber goutte à goutte et en agitant une solution de 20 g d'iode dans 200 cm³ de benzène anhydre pour 4 g de tétraphényl-bis-époxytétrahydronaphtacène. La solution est ensuite versée sur de la glace, puis décantée après acidification par l'acide sulfurique dilué. On lave ensuite à la soude diluée afin d'éliminer l'iode en excès et le phénol formé par hydrolyse du magnésien (1). Après distillation du solvant, il reste une sorte de vernis rouge qui cristallise par lavage à l'éther. L'iodotriphénylnaphtacène est purifié par cristallisation dans l'éther, il se présente en bâtonnets rouge rubis, fondant avec décomposition à 269°-270° (bloc, fus. inst.). Le rendement atteint 90 0/0, il n'est que de 65 0/0 environ si la décomposition du magnésien s'effectue dans l'éther, au lieu du benzène. Cette diminution de rendement est attribuée à l'insolubilité du dérivé magnésien dans l'éther, ce qui diminue son attaque par l'iode. Dans les deux cas, on isole de petites quantités de phénylène-9.12 diphényl-10.11 naphtacène, $C_{36}H_{22}$ (hydrocarbure violet) (3) (form. II).

Dosage d'iode (chaux). — Tr. 10/0 21,47; 21,64 Calc. pour $C_{36}H_{22}.I$ 10/0 21,80

L'iodotriphénylnaphtacène est très soluble dans le benzène, le sulfure de carbone, un peu moins dans l'éther; les solutions sont rouges et non fluorescentes à la lumière solaire. Le spectre d'absorption en solution benzénique, lequel a été donné par ailleurs (4), se compose en lumière visible de trois bandes: deux d'intensité sensiblement égale, avec maxima à 5450 Å et 5150 Å. la troisième située à 4800 Å possède une intensité incomparablement plus faible.

Action de la chaleur. — L'iodotriphénylnaphtacène n'est pas stable à l'action de la chaleur comme on a déjà pu s'en rendre compte par son point de fusion; de plus il suffit de le chauffer

en tube à essai pour que de l'iode apparaisse sur les parois froides du tube. En chauffant dans le vide de la trompe à eau, afin d'éliminer l'iode au fur et à mesure de sa libération, la perte de poids est faible de 80° à 120°, au bout d'une heure elle n'est que de 0,5 0/0; par contre, de 150° à 160°, elle atteint 76 0/0. Du produit chauffé, on retire: du phénylène-9.12 diphényl-10.11 naphtacène cristallisé (II), du dérivé iodé inaltéré, et enfin une nouvelle substance incolore, cristallisée en forme de bâtonnets fondant à 317°-318° (fus. inst.) après perte de solvant (benzène) vers 280°; substance assez soluble dans le benzène et peu dans l'éther.

De plus, on a remarqué que cette dernière était nettement plus abondante par un chauffage de courte durée que lorsqu'on chauffait plus longtemps.

Propriétés chimiques. — En possession de l'iodotriphénylnaphtacène, nous avons espéré l'utiliser pour différentes synthèses. Pour cela, on a tenté de lui appliquer les réactions classiques des dérivés iodés. Tout d'abord, on a essayé la transformation en tétraphénylnaphtacène en faisant réagir l'iodotriphénylnaphtacène sur l'iodobenzène en présence de sodium. La réaction ne s'effectue pas dans le sens attendu, mais conduit à un mélange de triphénylnaphtacène et de phénylènediphénylnaphtacène. Le résultat est le même si on remplace le sodium par le magnésium.

L'iodotriphénylnaphtacène, en suspension dans l'acétonitrile chauffé à la pression ordinaire ou en tube scellé à 150°-160° avec du cyanure d'argent ou du cyanure de potassium fournit surtout du phénylènediphénylnaphtacène. Ce même hydrocarbure résulte également du chauffage de $C_{20}H_{12}I$ en suspension dans l'alcool amylique avec le benzoate d'argent ou avec les acétates de sodium et d'argent.

Enfin, rappelons que cet hydrocarbure violet s'obtient d'une manière régulière en chauffant le dérivé iodé avec l'éthylate de sodium (3).

Action de la lumière solaire.

C'est un fait bien connu que les dérivés iodés en général sont des substances particulièrement sensibles à l'action de la lumière, avec libération d'iode, en quantité plus ou moins importante suivant la nature de la matière.

Par l'iode qu'il contient dans sa molécule, l'iodotriphénylnaphtacène n'échappe pas à cette généralité; par sa structure naphtacénique il est encore photooxydable ainsi que l'ont établi les travaux variés de Ch. DUFRAISSE dans cette série. Partant de ce double point de vue, nous avons cherché à dissocier les deux effets en les étudiant séparément, d'une part, par l'étude de la photolyse en l'absence d'oxygène, et d'autre part, par l'étude en atmosphère d'oxygène.

Photolyse.

Obtention d'iode libre et de phénylènediphénylnaphtacène.

15 cm³ d'une solution benzénique d'iodotriphénylnaphtacène à 1 0/00 sont versés dans un tube en verre, préalablement étiré

en vue d'un scellement, puis privés d'air par ébullition prolongée dans le vide à la température de 25°; de ce fait, le volume de la solution se trouve réduit du tiers environ. Finalement le tube est scellé, puis exposé directement aux radiations solaires. La durée d'exposition a varié, suivant les essais, de 36 à 243 heures.

Après ouverture du tube, on dose les produits principaux de la réaction: l'iode libre et le phénylènediphénylnaphtacène. La solution est lavée à la soude diluée et dans la solution aqueuse l'iode est dosé colorimétriquement par comparaison avec une solution étalon.

La solution benzénique, débarrassée de l'iode et séchée sur sulfate de sodium, peut alors être examinée au spectrophotomètre. Les maxima du spectre d'absorption correspondent à ceux du phénylènediphénylnaphtacène, nous rappelons qu'ils se tiennent à 5850 Å, 5450 Å et 5150 Å. On remarquera que ces deux derniers coïncident avec deux des maxima de l'iodotriphénylnaphtacène, par suite le calcul de la concentration en hydrocarbure violet a été effectué à l'aide des données correspondant au maximum 5850 Å. Voici les résultats obtenus dans les trois essais effectués :

	36 heures	96 heures	243 heures
Phénylène'diphényl- naphtacène.....	57 0/0	62 0/0	65 0/0
Iode.....	57 0/0	50 0/0	39 0/0

D'après ces expériences, la proportion de phénylènediphénylnaphtacène formé ne dépasse guère 60 0/0 du dérivé iodé mis en réaction, il n'y a donc pas intérêt à prolonger l'irradiation au delà de 36 heures. Quant à l'iode, non seulement la quantité retrouvée ne croît pas avec la durée d'irradiation, mais diminue légèrement. Nous supposons que cette diminution est due à une combinaison partielle de l'iode soit avec le solvant, soit avec un produit naphtacénique. Dans l'essai relatif à la faible durée d'irradiation on retrouve après évaporation de la solution des cristaux d'iodotriphénylnaphtacène inaltéré ainsi qu'une faible quantité de cristaux incolores non identifiés. Avec les essais à longue durée d'irradiation, la résinification est plus avancée.

Il est intéressant de souligner que la lumière agit d'une manière analogue à l'action de la chaleur et que les deux sortes d'énergie conduisent aux mêmes produits de décomposition : iode et phénylènediphénylnaphtacène.

Dans les deux cas, la formation du phénylènediphénylnaphtacène exige en même temps que la perte d'iode, celle d'un atome d'hydrogène pris au groupe phényle situé en 12. On s'attendrait donc à retrouver de l'acide iodhydrique au lieu d'iode libre. Cet acide n'a pas été décelé, néanmoins il est vraisemblable qu'il se forme initialement et qu'il se dissocie par la suite sous l'action des radiations ou de la chaleur. Quant à l'hydrogène, s'il se dégage à l'état moléculaire, il n'a pas été recherché.

Photooxydation. — Obtention du photooxyde.

Des essais préliminaires ont montré qu'une solution benzénique d'iodotriphénylnaphtacène absorbait l'oxygène par irradiation solaire. La démonstration en a été faite de la façon suivante : une ampoule contenant 10 cm³ d'une solution à 1 0/0 a été soudée à un tube manométrique recourbé rempli d'oxygène en excès à la pression de 760 mm.; la disparition du gaz a été suivie par l'ascension du mercure. Après une durée d'irradiation de 65 heures dans un cas et de 70 heures dans un autre cas (pendant un mois d'hiver), on a trouvé que 2,8 cm³ d'oxygène avait disparu alors que la fixation d'une molécule d'oxygène sur une molécule du dérivé iodé correspondrait à 2,3 cm³; dans une deuxième expérience on a trouvé 4,70 cm³ d'oxygène absorbé, au lieu de 3,95 cm³. Les mesures de pression du gaz dans le tube, avant et après l'irradiation, n'étaient faites qu'après avoir laissé l'appareil séjourner pendant plus de 12 heures dans une salle noire à température constante.

La simple observation visuelle de la coloration de la solution benzénique ne permet pas d'apprécier la fin de la photooxydation, par suite d'apparition d'iode libre qui communique à la solution une coloration intense. Bien qu'il soit difficile de préciser à quel moment se produit l'apparition de l'iode, on a remarqué que la coloration s'accroît surtout en fin d'oxydation.

Pour doser l'iode libéré, nous avons dû modifier le dispositif d'oxydation en supprimant le mercure qui pourrait se combiner partiellement avec les vapeurs de l'halogène. Pour cela, la photooxydation a été effectuée en récipient clos de grande capacité, de manière à offrir à la substance oxydable un fort excès d'air. En général, on utilisait un tube de 100 cm³ contenant 10 cm³ d'une solution benzénique à 1,2 0/0 d'iodotriphénylnaphtacène, le tube était scellé ensuite pour éviter les pertes d'iode. L'air ainsi emprisonné renferme 10 fois environ la quantité d'oxygène nécessaire à la formation du photooxyde.

Le tube est insolé, et l'opération est arrêtée dès que disparaissent les bandes d'absorption du dérivé iodé. Après ouverture du tube on dose l'iode libre suivant la technique déjà indiquée. La quantité d'iode libéré est voisine de 50 0/0 de la théorie; on a trouvé 46 0/0 dans une expérience et 53 0/0 dans une autre; c'est-à-dire sensiblement le même pourcentage que dans les expériences précédentes à l'abri de l'oxygène.

Si au lieu d'effectuer la photooxydation dans le benzène, on utilise le tétrachlorure de carbone ou le sulfure de carbone, la proportion d'iode retrouvé est sensiblement identique à la précédente. Avec une ligroïne à point d'ébullition élevée on n'en retrouve pas trace, l'iode a dû vraisemblablement se combiner au solvant.

Préparation du photooxyde. — Si on ne considérait que le volume d'oxygène absorbé, on serait porté à penser que l'obtention du photooxyde doit se faire avec un bon rendement, mais le pourcentage d'iode libéré indique qu'il doit être assez médiocre,

inférieur à 50 0/0; effectivement en pratique il ne dépasse pas 40 0/0. L'obtention du photooxyde a été réalisée de la manière suivante: 0,8 g d'iodotriphénylnaphtacène en solution dans 120 cm³ de benzène sont insolés, la réaction terminée, on lave à la soude diluée, on distille le benzène dans le vide et le résidu est repris à l'éther. Il se dépose des aiguilles incolores qui sont recristallisées dans le benzène, on en obtient 0,33 g, $F = 281^{\circ}$ - 282° (bloc, fus. inst.) avec décomposition et libération d'iode. Le résidu est constitué par une résine.

Ce photooxyde n'est pas stable, il évolue après plusieurs jours vers une nouvelle substance également incolore, fondant vers 300° sans libération d'iode.

Décomposition thermique du photooxyde. — 0,098 g de photooxyde fraîchement préparé ont été chauffés dans le vide d'une chute à mercure. Le dégagement gazeux s'effectue de 205° à 210° avec libération de vapeurs d'iode, celles-ci sont condensées dans un tube en U refroidi à -80° ; tandis que le gaz est recueilli sur le mercure. Il possède la composition suivante :

CO ₂ (absorbé par KOH).....	0,10 cm ³	5,4 0/0
O ₂ (absorbé par S ₂ O ₄ Na ₂).....	1,70 cm ³	91,8
Gaz résiduel.....	0,05 cm ³	2,7

L'oxygène dégagé titre donc 92 0/0 et représente 47 0/0 de la valeur calculée pour C₂₂H₁₂I O₂. Cette valeur est relativement élevée, si on la compare en particulier à celle obtenue avec le photooxyde de triphénylnaphtacène qui n'atteignait que 15 0/0.

L'iode mis en liberté, en même temps que l'oxygène, correspond à 54 0/0 de la valeur théorique fournie par la formule C₂₂H₁₂I O₂. D'autre part, la perte de poids, 0,014 g subie par la substance au chauffage, correspond sensiblement au poids d'iode recueilli 0,011 g, ce qui montre que le photooxyde ne s'adjoint pas de solvant (benzène) de cristallisation.

Dans le résidu fixe, issu du chauffage, on ne retrouve ni iode libre, ni iodotriphénylnaphtacène. Il est bien évident que même si cette dernière substance prend naissance lors du dégagement d'oxygène, elle se trouve détruite aussitôt sa formation par suite de la température élevée de dissociation du photooxyde. Examinée au spectrophotomètre, la solution benzénique du résidu laisse apparaître les bandes d'absorption du triphénylnaphtacène, lequel se trouve dans la proportion d'environ 38 0/0, ainsi que les bandes du phénylènediphénylnaphtacène, avec un pourcentage de 14 0/0.

Ainsi que nous le faisons remarquer dans une étude sur le triphénylnaphtacène (2), la présence en position méso d'un substituant non identique aux trois autres, détermine une asymétrie de la molécule qui laisse prévoir deux photooxydes isomères. L'un correspondrait à la fixation de la molécule d'oxygène en 9.10, tandis que l'autre correspondrait à la fixation en 11.12. Actuellement, un seul a été isolé, on ne peut dire à quel schéma il appartient. Nous nous contenterons de souligner les faits

suyvants : tout d'abord, au cours du chauffage du photooxyde, l'iode et l'oxygène se dégagent en même temps; de plus, alors que dans la molécule non oxydée la libération d'iode a lieu vers 150° et même au-dessous, dans la molécule oxydée elle ne se produit que vers 210°. L'introduction de la molécule d'oxygène a donc pour effet d'élever la température de dissociation du dérivé iodé.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1931, **193**, 242.
- (2) M. BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, **23**, 2040.
- (3) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, 1931, **193**, 529.
- (4) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1933, **53**, 808.

Collège de France. Laboratoire de Chimie organique.

N° 37. — A propos de l'aldéhyde benzoyloxyglycolique $C_6H_5.CO_2.CH_2.CHO$. — Revendication de priorité, par L. PALFRAY, A. HALASZ et S. ROVIRA.

(27.6.41.)

Dans le numéro de février 1941 des *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, t. 74, p. 291, H. Ohle et G. A. Melkonian (mémoire déposé en décembre 1940) décrivent la préparation de l'aldéhyde benzoyloxyglycolique $C_6H_5.CO_2.CH_2.CHO$ « sirop incristallisable, donnant une phénylhydrazone : F 80-81°, et une dinitrophénylhydrazone : F 185° » et qu'ils préparent en oxydant, au moyen du tétracétate de plomb, la dibenzoyl-1.4-érythrite. D'après les auteurs, ce corps serait inconnu avant leur publication (...über den bisher in der Literatur nichts bekannt ist...).

Or, nous tenons à faire remarquer que ce même aldéhyde a été préparé par nous dès 1940, publié dans une note aux C. R. de l'Académie des sciences, 1940, **210**, 765, séance du 3 juin, et caractérisé par les constantes :

E_{17} 148°; semicarbazone F 209-210°

doué d'une odeur grasse, verte.

Dans un mémoire déposé le 27 août 1940 et paru dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* de mars-avril 1941, **8**, sous la signature de Halasz et Rovira, nous avons détaillé le mode opératoire de préparation, par oxydation chromique du monobenzoate du glycol (pp. 194 et 196). Cette fois, nous avons précisé que ce monobenzoate était un corps solide, cristallisant dans l'éther de pétrole et fondant à 67°, au bloc Maquenne. L'analyse et la cryoscopie montrent qu'il s'agit bien du monobenzoate monomère de l'aldéhyde glycolique.

Il est bien identique au corps décrit par Ohle et Melkonian, car nous avons aisément obtenu la dinitrophénylhydrazone qui fond, comme la leur, à 184-185° (Maquenne). Nous sommes donc fondés à réclamer la priorité de sa préparation, d'autant plus que

nous en avons fait le point de départ de la série des esters du même type : $C_6H_5.COO.CH_2.CHO$, $C_6H_5.COO.CH_2CH_2.CHO$ et homologues supérieurs, déjà préparés ou en voie de préparation (*C. R.*, 1941, **212**, 643) et, à notre connaissance, inconnus avant nous.

N° 38. — Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire (*) ; par Ch. MARSCHALK.

27.6.39

Suite au dernier mémoire (*Bull. Soc. Chim.* [1941], **8**, p. 354).

La méthode intérieurement employée par l'auteur pour la préparation de dérivés du pentacène, de l'hexacène, de l'heptacène et de l'octacène linéaires, est étendue grâce à l'emploi d'anhydrides aromatiques tétracarboniques symétriques (notamment ceux des acides anthracène-tétracarbonique-2.3.6.7 et de l'acide pyromellique), permettant ainsi la synthèse de dérivés nouveaux de l'heptacène linéaire et d'oxyquinones polynucléaires encore plus condensées. Ces dernières appartiennent très probablement aux séries encore inconnues du « nonacène » et de « l'undacène » linéaire, c'est-à-dire qu'elles contiennent 9 et 11 noyaux benzéniques condensés en ligne droite.

La présente note a le but de prendre date des résultats nouveaux que nous avons acquis dans le domaine des synthèses polynucléaires à structure linéaire, recherches qui ont déjà fait l'objet de plusieurs mémoires de notre part (1).

L'une des méthodes de synthèse qui nous avait permis de préparer des dérivés de l'hexacène, de l'heptacène et de l'octacène linéaires, était basée sur la condensation d'anhydrides o. dicarboniques de la série benzénique, naphthalénique et anthracénique avec des para-di-phénols polynucléaires (hydroquinizarine et naphthohydroquinizariae) en présence d'un faible pourcentage de chlorure d'aluminium.

L'utilisation de l'anhydride pyromellique, antérieurement employé par Philippi et ses collaborateurs (2) ainsi que par Milis et Mills, ne nous avait pas donné les résultats escomptés avec notre méthode.

Le produit de condensation de cet anhydride avec l'hydroquinizarine brièvement mentionné dans une note précédente (3) étant soluble dans les carbonates alcalins, nous en avons déduit qu'il restait dans la nouvelle molécule une ou plusieurs fonctions carboxyles libres, non condensées. Nous avons, par la suite, repris cette étude de l'emploi d'anhydrides d'acides tétracarboniques symétriques pour la synthèse de dérivés polynucléaires.

Outre quelques applications de l'anhydride pyromellique, nous

* Pli cacheté n° 788 déposé le 17/6/1939, ouvert à la séance du 11/7/1941.

avons cherché à utiliser les anhydrides anthraquinone et anthracène tétracarboniques 2.3.6.7 (IV) dont le dernier surtout nous a donné des résultats intéressants.

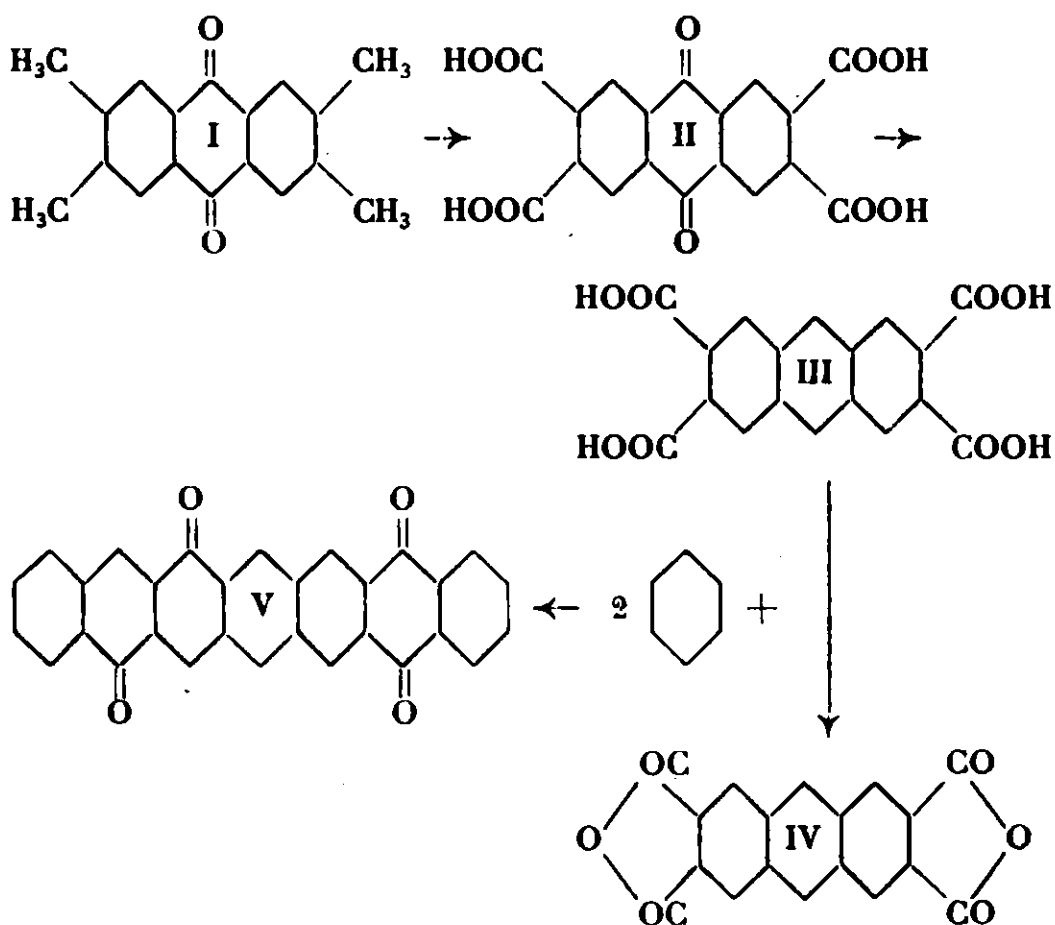
Les acides correspondants n'ayant pas été décrits à notre connaissance, nous les avons préparés par oxydation de la tétraméthylanthraquinone 2.3.6.7. (I) connue (4) par l'acide nitrique $d = 1,1$, vers $200-210^\circ$, et par réduction de l'acide anthraquinone tétracarbonique-2.3.6.7 (II), ainsi formé, par la poudre de sine activée en solution ammoniacale.

Nous avons trouvé que l'anhydride anthracène tétracarbonique, obtenu à partir de son acide par l'anhydride acétique à reflux, se prêtait très bien aux condensations selon Friedel et Crafts. Ceci permet d'envisager toute une série de synthèses qui doivent aboutir à des dérivés nouveaux de l'heptacène linéaire.

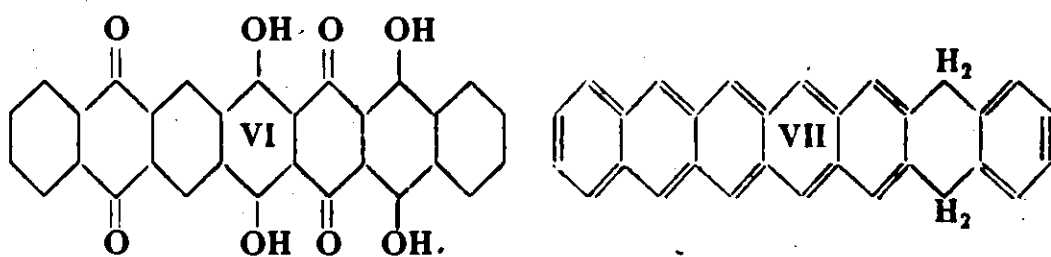
Par condensation avec le benzène, on obtient facilement, après cyclisation dans l'acide sulfurique 100 0/0 à la température du bain-marie, une substance de nature quinonique insoluble dans les alcalis qui, par sa synthèse, devrait avoir la constitution de l'heptacène diquinone V..

Elle cristallise de sa solution sulfurique verte par dilution progressive en petites aiguilles d'un jaune intense, alors que la pentacène diquinone de Philippi est à peine colorée.

Sa cuve orangée n'a presque pas d'affinité pour le coton ; ses dérivés halogénés et nitrés sont à l'étude :



Par réduction de cette diquinone en tube scellé avec l'acide iodhydrique et le phosphore, et déshydrogénation dans le nitrobenzène de l'hydrure blanc obtenu après cristallisation de la pyridine, nous avons pu obtenir un hydrocarbure bleu-violet cristallisant en beaux prismes. Il a pu être identifié par son spectre et ses réactions avec celui que nous avons préparé antérieurement par une voie plus compliquée à partir de la tétraoxy-heptacène-diquinone VI, et auquel nous avons attribué la constitution d'un dibydroheptacène VII (5).



Conformément à nos prévisions théoriques, les deux synthèses de V et de VI complètement indépendantes l'une de l'autre, conduisent bien à des substances contenant le même squelette de l'heptacène linéaire. La constitution de notre hydrocarbure bleu-violet VII est également confirmée par cette nouvelle synthèse.

Par condensation de l'anhydride anthracène-tétracarbonique-2.3.6.7 avec l'hydroquinone en présence de chlorure d'aluminium et de sodium vers 200-210°, nous avons obtenu une substance orangée insoluble dans les alcalis, excessivement peu soluble dans les solvants organiques, cristallisant en prismes orangés du diphényle-diphényloxyde.

Par sa synthèse, cette substance devrait avoir la constitution d'une tétraoxy-heptacène-diquinone VIII.

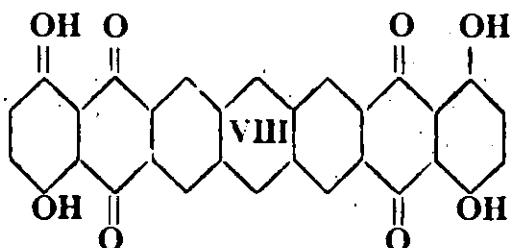
Elle présente pourtant de curieux changements de couleur au cours de sa préparation.

D'autre part, sa solution sulfurique violet-rouge vire au vert sous l'action de la chaleur; ce virage lent à 90° se produit en quelques minutes vers 150°. L'ébullition prolongée de sa solution dans le diphényle-diphényloxyde modifie la substance primitive assez rapidement dans le même sens; après ce traitement, sa solution sulfurique est verte.

La nature de ces modifications, qui ne se manifeste ni par un changement d'aspect, ni par celui de la couleur de la substance initiale, est actuellement à l'étude.

Il est certain que dans le deuxième cas, l'oxygène de l'air intervient dans la transformation, car un essai parallèle fait en présence de CO₂ reste inaltéré et donne toujours la solution sulfurique violet-rouge.

Ces phénomènes exigeront un examen analytique approfondi. Il ne semble pas exclu que la position méso provenant de la molécule anthracénique conserve et manifeste sa sensibilité dans la molécule nouvelle.



L'anhydride anthracène tétracarbonique-2.3.6.7 se laisse également condenser avec la tétraline par analogie à la synthèse de Schroeter (6).

Le produit de cyclisation par l'acide sulfurique insoluble dans les alcalis est à l'étude. Il est probable qu'il contienne, à côté d'isomères angulaires, une diquinone à neuf noyaux benzéniques condensés en ligne droite.

La substance brun rouge que nous avons pu préparer par condensation d'une molécule du même anhydride avec 2 mol. d'alpha-hydro-naphtoquinone en présence de chlorure d'aluminium et de sodium, produit insoluble dans les alcalis et dans les solvants organiques, appartient probablement à la même série, jusqu'ici inconnue du « *nonacène linéaire* ».

Par l'acide iodhydrique et le phosphore sous pression, il est transformé en une substance cristalline brun-jaune au microscope, insoluble dans les alcalis et les solvants.

Dans ce dernier cas, la formation d'isomères semble être exclue.

Il en est de même pour le produit de la condensation entre 1 mol. d'anhydrique pyromellique et 2 mol. d'hydroquinizarine que nous avons pu réaliser vers 310-320°.

Cette substance brun-violacé, insoluble dans les alcalis et dans les solvants organiques, a pu être cristallisée de l'acide sulfurique légèrement fumant par dilution progressive.

Une oxydation réversible de nature polyquinonique semble avoir lieu au cours de cette opération.

Elle se traduit par un virage de la solution sulfurique verte au bleu (IX).

Finalement nous croyons avoir réussi dans des conditions analogues, la synthèse d'un dérivé oxy.oxo à 11 noyaux benzéniques condensés, soit de « *l'andécacène linéaire* » par condensation de l'anhydride anthracène tétracarbonique-2.3.6.7 avec 2 mol. d'hydroquinizarine (X). La fraction insoluble dans les alcalis et incuvable du produit brut de cette condensation a pu être cristallisée par le même procédé.

Vue au microscope, cette substance se présente sous forme de beaux prismes brun-rouge qui, à l'œil nu, ont l'aspect d'une poudre cristalline au reflet métallique doré. Sa solution sulfurique est bleu-vert.

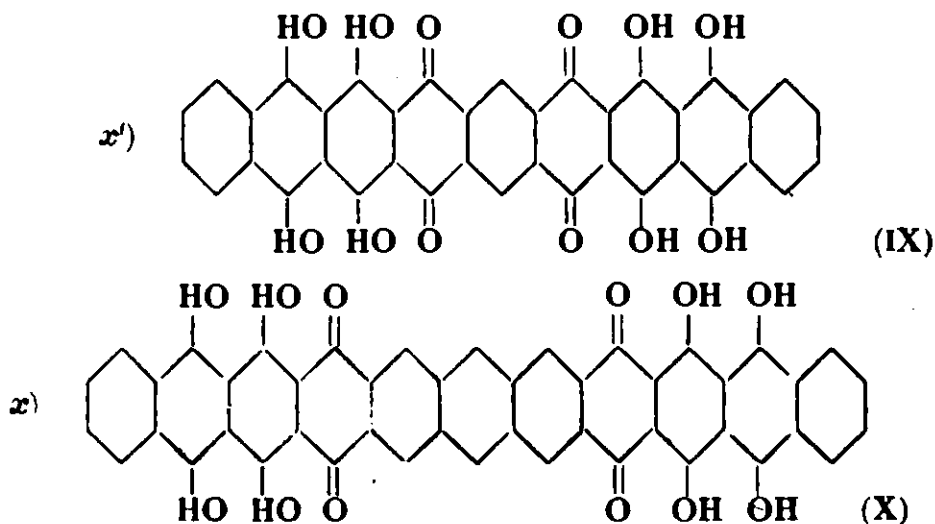
En raison de la grandeur de sa molécule, elle est rigoureusement insoluble dans les solvants organiques et ne teinte même pas le diphényle-diphényloxyde bouillant; elle ne se laisse pas non plus sublimer sous vide.

Nous n'avons pas encore réussi à préparer le produit de con-

densation analogue à 13 noyaux qui pourrait se former de manière analogue par condensation de 2 mol. d'hydro-naphtoquinizarine avec l'anhydride anthracène-tétracarbonique-2.3.6.7.

Les possibilités de synthèse offertes par l'emploi des anhydrides tétracarboniques symétriques ne sont nullement épuisées par ces recherches*. A titre provisoire, nous tenons à prendre date des résultats déjà acquis.

Nous essayerons de contrôler les constitutions admises à titre d'hypothèse dans la mesure où le permettront les propriétés de ces substances peu maniables, en raison de leur insolubilité et de leur poids moléculaire élevé.



x') probablement une polyquinone dérivée de cette substance par oxydation d'un ou de plusieurs couples d'oxydriles en para sous l'action de l'anhydride sulfurique, lors de la cristallisation. Eventuellement, forme tautomère en péri-

BIBLIOGRAPHIE.

1) CH. MARSCHALK, F. KOENIO, N. OUROUSSOFF, *Bull. Soc. Chim., France*, (1936) 5°, t. 3, p. 1545-1575. 1569.

CH. MARSCHALK, *Bail. Soc., Chim. France*, 5° (1936) t. 3, 2155-2158 ; (1937) t. 4, p. 1381-1388, 1535-1552, (1938) t. 5, p. 306-309.

XVIII Congrès de Chimie Industrielle, Nancy (1938), « Etudes dans la série de l'heptacène linéaire ».

(2) E. PHILIPPI, *Monatsch, Chem.* (1911, 32, 632 ; (1921) 42, 1 ; (1922) 43, 621 ; (1924) 45, 261. MILLS AND MILLS, *Journ. Chem., Soc.* (1912), 101, 2198.

(3) CH. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim. France*, (1938), t. 5, p. 306-309.

(4) BARNETT, GOODWAY, WATSON *Ber.*, 66 (1933) 1887.

(5) CH. MARSCHALK, XXIII Congrès de Chimie Industrielle 1938, *loc. cit.*

(6) G. SCHROKTER *Ber.*, 54 (1921) 2242.

Service Scientifique des Etablissements

KUHLMANN-Usine de Villers-St-Paul.

le 13 Juin 1939.

* Nous envisageons particulièrement l'utilisation éventuelle des acides naphthalène-, naphtacène-, pentacène-, hexacène-, et heptacène-, tétracarboniques symétriques encore inconnus mais vraisemblablement accessibles par synthèse.

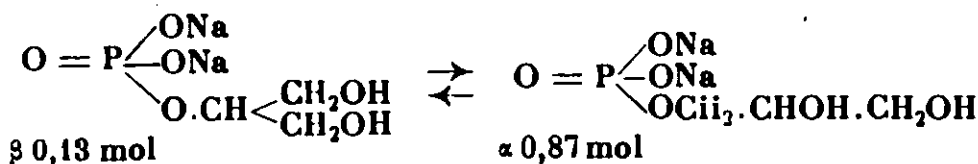
N° 39. — Recherches sur la transposition et l'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol. III : Hydrolyse et transposition des β - et α -glycérophosphates ; par M^{lle} M.-C. BAILLY.

(31.7.1941.)

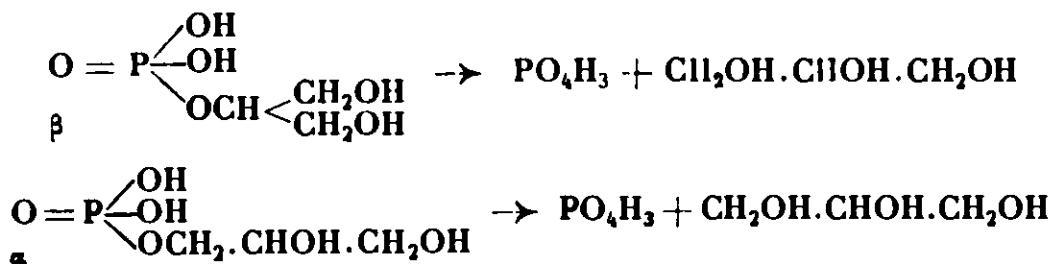
Du moment où le p_H est inférieur à 3, la superposition de l'hydrolyse et de la transposition est un phénomène général qui a toujours lieu, si forte que soit l'acidité. Lorsque l'acidité croît, l'hydrolyse décroît, passe par un minimum pour $0,6 > p_H > 0,2$ et croît à nouveau dès que $p_H < 0,2$. L'étude théorique de cette superposition permet de calculer les valeurs x et y des quantités de monoester α présent et d'acide phosphorique libéré pour 1 mol. de β -glycérophosphate mise en œuvre. Les variations de ces fonctions avec le temps sont en plein accord avec celles mises en évidence par l'étude expérimentale correspondante. On peut à partir d'elles calculer les constantes de vitesse c_3 correspondant à diverses acidités.

Sous l'action d'un acide fort et à la température de l'ébullition, les solutions aqueuses d' α - ou de β -glycérophosphate de sodium peuvent donc être le siège de deux phénomènes distincts :

— une transposition moléculaire par laquelle le monoester présent est rapidement transformé en son isomère suivant une réaction réversible :



— une hydrolyse de la molécule s'effectuant deux fois plus vite environ dans le cas du β -monoester que dans celui de l' α -monoester :



Dans des liqueurs de faible acidité ($p_H > 3$), la transposition n'a jamais lieu et l'hydrolyse se produit seule. Inversement, l'hydrolyse qui persiste encore sur une certaine zone après l'apparition de la transposition ($p_H = 3$) devient pratiquement négligeable aux environs de $p_H 1$ (tout au moins pour les durées d'ébullition choisies), si bien que dans des liqueurs d'acidité forte, seule, la transposition subsiste.

(*) La bibliographie relative à ce 2^e mémoire sera publiée à la fin du 4^e mémoire.

En se plaçant dans des conditions convenables, il est donc possible d'obtenir séparément l'hydrolyse et la transposition et, par suite, de déterminer, comme je l'ai fait dans les deux premières parties de ce travail, les lois qui régissent chacune des deux réactions prises isolément.

Il paraît indispensable, néanmoins, pour avoir une vue d'ensemble vraiment complète de ces phénomènes, d'adjoindre aux études précédentes celle de leur superposition. Ce sera là l'objet de cette troisième partie dans laquelle je me propose de reprendre sur des bases plus larges les expériences qui ont déjà mis en évidence, en certains cas, l'existence simultanée de l'hydrolyse et de la transposition.

Technique expérimentale générale.

On porte à l'ébullition, pendant un temps déterminé, dans une série de petits ballons des mélanges composés de 1,53 g de β -glycérophosphate de sodium (ou de 1,62 g d' α -glycérophosphate de sodium), de M cm³ d'acide N et de la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à 50 cm³. Au bout de ce temps, on refroidit chaque ballon sous un courant d'eau, on complète à 100 cm³ et on vérifie s'il y a eu, ou non, hydrolyse à l'aide du réactif nitromolybdique, puis on procède au dosage de l' α -glycérophosphate présent et, s'il y a lieu, à celui de l'acide phosphorique libéré.

Soit p g le poids de P libéré pour 1 molécule mise en jeu et V cm³ le volume d'acide periodique consommé par 10 cm³ de la liqueur, on a ici comme précédemment :

$$y = \frac{p}{31} \text{ pour l'hydrolyse}$$

et pour la transposition : $x = 0,1 V - 2y$ dans le cas du β -monoester et $x = (1 + y) - 0,1 V$ dans le cas de l' α -monoester, puisque, dans ce dernier cas, on peut écrire lorsqu'il n'y a pas transposition $0,1 V = 1 - y$.

Première série d'expériences.

Des expériences effectuées précédemment (*) avec l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions de concentration que celles indiquées ci-dessus et pendant un temps d'ébullition très court ($t = 15$ m), nous avaient fourni les résultats suivants :

M cm ³ N	5	7,5	10	15	20	30	50
x	0,0600	0,051	0,047	négl.	négl.	0	0
y	0	0,038	0,25	0,71	0,82	0,865	0,86

Il semble donc, à première vue, que l'hydrolyse disparaît lorsque l'acidité croît. Peu après cependant, l'étude de la transposition en fonction du temps nous révélait l'existence, après 1 h d'ébullition d'une certaine hydrolyse dans une liqueur qui, après 1/4 h d'ébullition, semblait exempte de toute trace d'acide phosphorique libéré (M cm³ = 20 cm³ SO₄H₂N).

C'est là ce qui m'a incitée à reprendre toute la série des expériences

ci-dessus en étendant le temps d'ébullition de façon telle que $t = 2$ h, comme dans l'étude de l'hydrolyse faite précédemment. J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

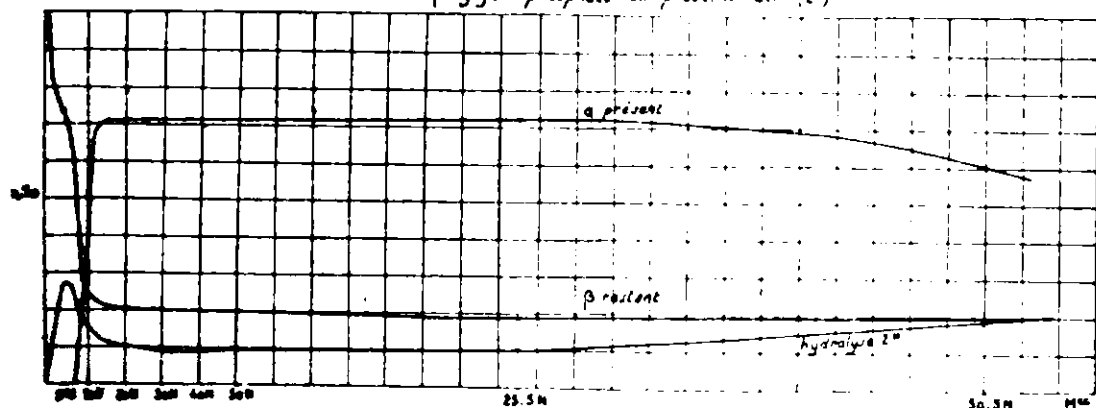
I. — β -glycérophosphate de sodium.

M cm ³ HClN	p _H	y	V	x
5	4,05	0,27		
6	2,15	0,27		
7,5	1,66	0,22	6,4	0,20
10	1,30	0,15	9,2	0,62
15	0,87	0,106	9,12	0,70
20	0,65	0,10	9	0,70
25	0,42	0,088	8,86	0,71
50 N	0,20	0,066	9,1	0,718
255 N		0,104	9,38	0,73
505 N		0,19	9,8	0,60

II. — α -glycérophosphate de sodium.

M cm ³ HClN	p _H	y	V	x
5	4,05	0,11		
7,5	1,66	0,095	10,2	0,075
10	1,30	0,08	9,6	0,12
15	0,87	0,075	9	0,175
30	0,40	0,07	8,9	0,18

Etude du β glycérophosphate en présence CHN (2^{me})

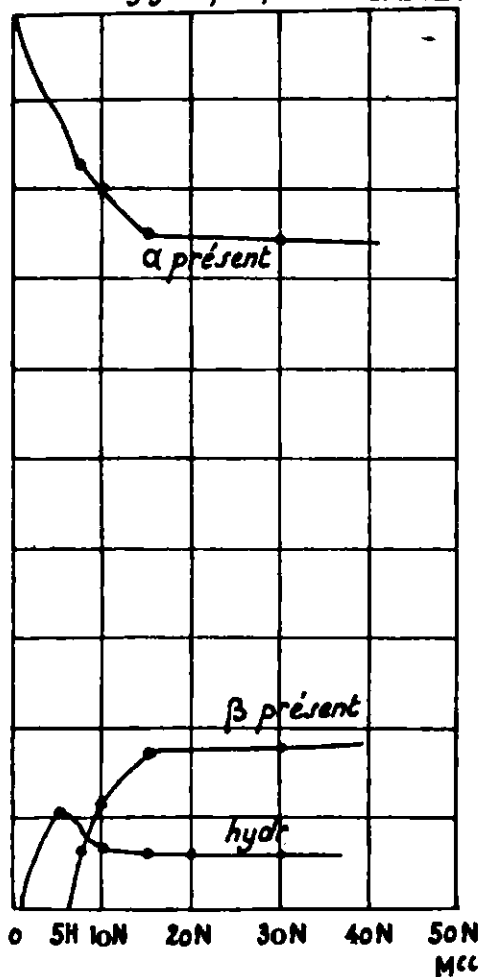


En fait, ces expériences établissent que, loin de constituer un cas particulier, la superposition de la transposition et de l'hydrolyse est, bien au contraire, un phénomène général qui a toujours lieu, si forte que soit l'acidité, du moment où le p_H est inférieur à 3. C'est parce que la faiblesse de sa vitesse rend l'hydrolyse négligeable pour des temps d'ébullition très courts que celle-ci a pu paraître inexistante, en certains cas, dans la série d'expériences rappelée ci-dessus.

Pour une durée d'ébullition de 2 h, l'hydrolyse qui, en l'absence de toute transposition ($0 < M \text{ cm}^3 < 6 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$), arrivait à affecter 0,27 mol de β -monoester et 0,110 mol d' α -monoester quand M atteignait 5 cm³, se met à décroître aussitôt l'apparition de la transposition jusqu'à ne plus être, dans les deux cas, que de 0,08 mol pour 25 cm³ HClN. Simultanément, la transposition croît, très vite d'abord, plus lentement ensuite, jusqu'à ce que s'établisse

un équilibre qui est d'environ 0,73 mol d'isomère α pour 0,20 mol d'isomère β ($t = 2$ h).

Etude de l' α glycérophosphate + HCl [2H]



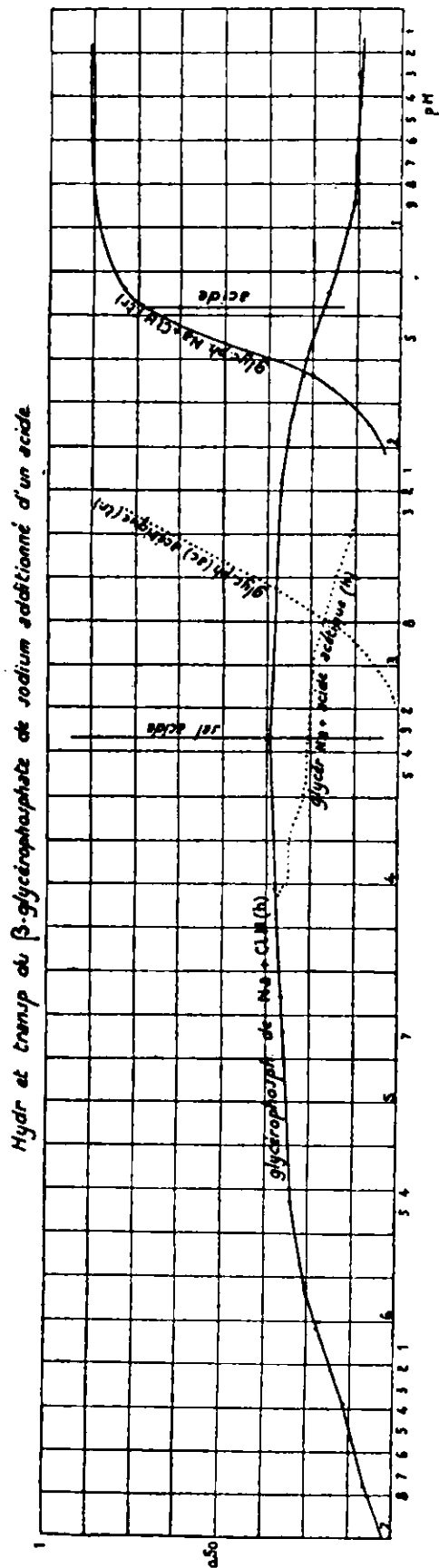
Si les quantités d'acide augmentent encore ($M > 25 \text{ cm}^3 \text{ HCl N}$), l'hydrolyse se remet bientôt à croître : elle ne s'annule donc jamais, mais passe, aux environs de $M = 30 \text{ cm}^3$ par un minimum. Les quantités de β - et d' α - présentes diminuent parallèlement, mais tant que la vitesse d'hydrolyse n'est pas trop grande, le rapport

$\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$ reste assez voisin de 0,86 ; c'est ainsi que pour $M = 25 \text{ cm}^3 5\text{N}$,

$\gamma = 0,104$, $\alpha = 0,73$ et $\beta = 0,166$, d'où $\frac{\alpha}{\beta + \alpha} = \frac{0,73}{0,896} = 0,83$. La vitesse

de transposition vient donc, à chaque moment, rétablir l'équilibre qui devrait être rompu au profit de l' α -monoester par suite de la différence des vitesses d'hydrolyse des deux formes isomériques.

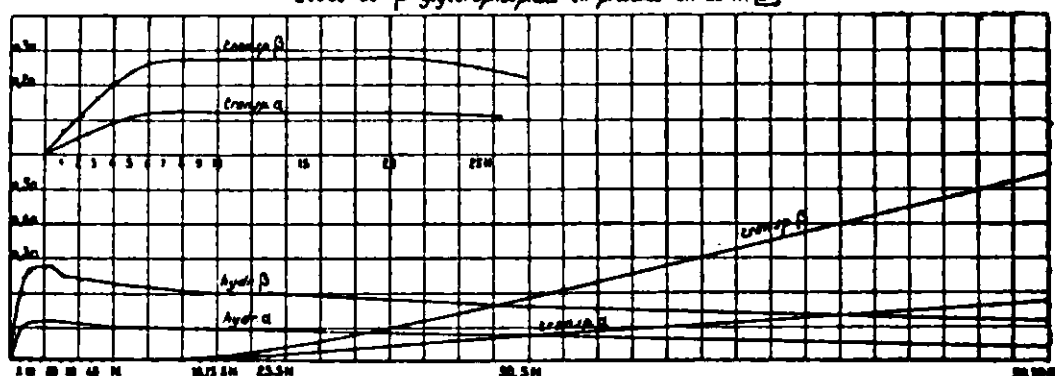
D'autres expériences dans lesquelles l'acide acétique, acide faible, est substitué à l'acide chlorhydrique, acide fort, montrent que dans ce cas également une transposition de la molécule vient se superposer à l'hydrolyse, dès lors que la quantité d'acide utilisée est suffisamment forte pour que le p_{H} soit voisin de 3.



Acide Acétique.

M cm ²	50 N	18,75 N	25.5 N	50.5 N	50.10 N
pH.....	3,63	3,34	3,11	2,77	2,38
α	0	0,03	0,05	0,16	0,55
y_p	0,22	0,20	0,20	0,17	0,115
Transp.....	0		0,037	0,08	0,18
y_a	0,103		0,097	0,08	0,06

La superposition de l'hydrolyse et de la transposition est donc une règle qui vaut aussi bien pour les acides faibles que pour les acides forts, pourvu que le pH de la solution soit inférieur à 3 environ.

Etude du β glycérophosphate en présence $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. [24]*Deuxième série d'expériences.*

Après avoir mis en évidence l'existence, dans les liqueurs de p_a inférieur à 3, d'une hydrolyse et d'une transposition simultanées de la molécule, il m'a paru nécessaire de déterminer par une nouvelle série d'expériences l'aspect sous lequel se présente, au cours du temps et pour des acidités données, la superposition des deux réactions. Les résultats fournis par cette étude, effectuée au moyen de la technique générale ci-dessus, sont consignés dans le tableau ci-coutre

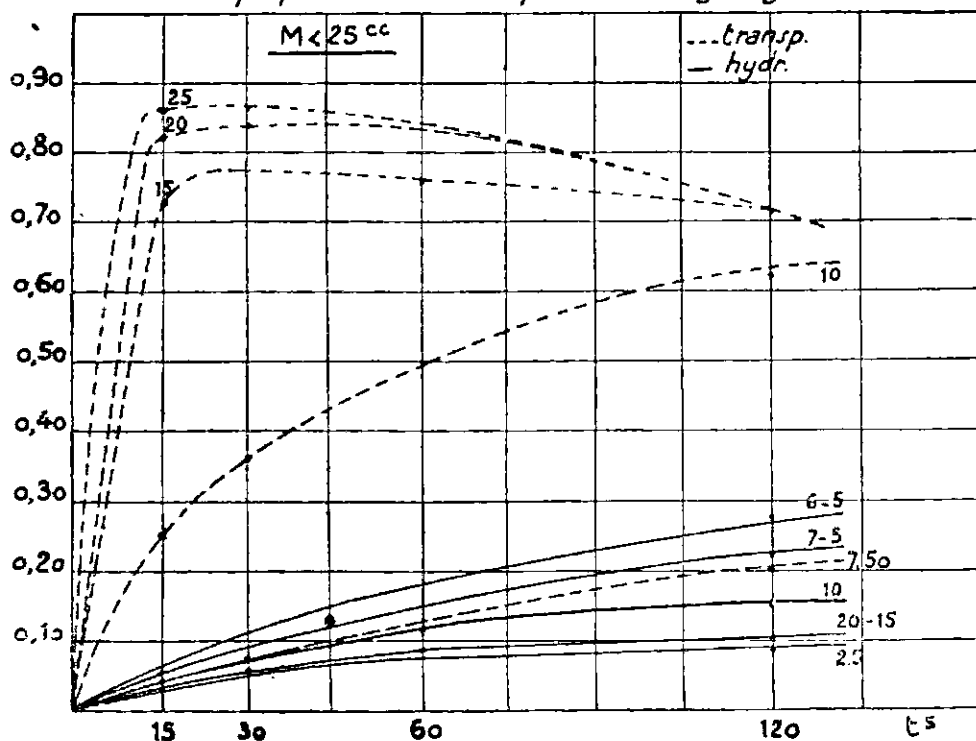
Superposition de l'hydrolyse et de la transposition.

		Hydrolyse					Transposition				
		6 m	15 m	30 m	60 m	120 m	6 m	15 m	30 m	60 m	120
5	4,05					0,27					0
6	2,15					0,27					0
7,5	1,68		0,051			0,22		0,038			0,20
10	1,30		0,017	0,075	0,11	0,15		0,25	0,36	0,50	0,62
15	0,87		0,015	0,085		0,108		0,71			0,70
20	0,05		0,03	0,06	0,088	0,10		0,82	0,84		0,70
25	0,12		négl.		0,080	0,088		0,815			0,71
50	0,20	négl.	négl.		0,082	0,090	0,86	0,860			0,718
25.5 N	< 0					0,104					0,73
50.5 N		négl.	négl.		0,133	0,19	0,84	0,81			0,60

La courbe qui représente la quantité d' α -glycérophosphate formée en fonction du temps revêt des aspects différents suivant la quantité d'acide présente :

1° $M = 7,5 \text{ cm}^3 - 10 \text{ cm}^3$. — La vitesse de la transposition n'est pas d'un ordre de grandeur très supérieur à celle de l'hydrolyse. L'hydrolyse de la molécule diminue donc notablement à chaque instant la quantité totale des monoesters présents entre lesquels la transposition tend à établir l'équilibre théorique de 0,87 mol d' α -monoester pour 0,13 mol de β monoester, si bien que cet équilibre sera atteint pour une quantité d' α -monoester d'autant plus faible que la vitesse d'hydrolyse sera plus grande. La courbe passera par un maximum pour cette valeur, puis décroîtra à nouveau lentement après quelque temps, l'hydrolyse continuant à diminuer la quantité globale des monoesters et par cela même la valeur de la quantité d' α -monoester correspondant à l'équilibre théorique.

Superposition de transposition et hydrolyse.



2° $M = 15 \text{ cm}^3 - 20 \text{ cm}^3 - 25 \text{ cm}^3$. — La vitesse de la transposition est d'un ordre de grandeur très notablement supérieur à celle de l'hydrolyse. L'hydrolyse apparaît au début comme négligeable et l'équilibre, très rapidement atteint, est très proche de 0,87 mol d' α -glycérophosphate de sodium. Ce n'est qu'assez longtemps après que l'hydrolyse des monoesters intervient pour déplacer l'équilibre suivant le même mécanisme que dans le premier cas et diminuer la quantité d' α -monoester présente.

3° $M = 50 \text{ cm}^3 - 50 \text{ cm}^3 \text{ à } N$ — Ici encore la vitesse de la transposition est d'un ordre de grandeur très notablement supérieur à celle de l'hydrolyse puisque l'équilibre est atteint presque instantanément, mais la vitesse de l'hydrolyse a repris une valeur suffisam-

Posons comme précédemment :

$$\begin{array}{lll} k_{\alpha} = & \text{cte de vitesse de transposition de l}'\alpha \text{ en } \beta \\ k_{\beta} = & \text{— — — — — du } \beta \text{ en } \alpha \\ c_{\alpha} = & \text{— — — — — d'hydrolyse de l}'\alpha \\ c_{\beta} = & \text{— — — — — du } \beta. \end{array}$$

Si l'analyse nous a révélé l'existence, à un moment donné t , de x mol d' α -glycérophosphate, de z mol de β -glycérophosphate et de y mol d'acide phosphorique libéré, dans une liqueur qui contenait primitivement 1 mol de β -glycérophosphate, on peut écrire :

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{dz}{dt} = k_{\beta}z - k_{\alpha}x + c_{\beta}z \\ \frac{dx}{dt} = k_{\beta}z - k_{\alpha}x - c_{\alpha}x \\ \frac{dy}{dt} = -\left(\frac{dx}{dt} + \frac{dz}{dt}\right) = c_{\alpha}x + c_{\beta}z \quad \text{avec } x + z + y = 1. \end{array} \right.$$

Tel quel, ce système général d'équations rend déjà bien compte des différents cas envisagés jusqu'ici :

a) *hydrolyse seule* $k_{\alpha} = k_{\beta} = 0$ et le système se réduit à :

$$\begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = -\frac{dz}{dt} = c_{\beta}z \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{dans le cas du monoester } \beta \\ \frac{dy}{dt} = -\frac{dx}{dt} = c_{\alpha}x \quad \text{et} \quad \frac{dz}{dt} = 0 \quad \text{— — — — — } \alpha \\ \frac{dy}{dt} = c_{\alpha}x + c_{\beta}z \quad \text{dans le cas d'un mélange.} \end{array}$$

b) *transposition seule* c_{β} et c_{α} sont négligeables et le système se réduit à :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dz}{dt} = k_{\beta}z - k_{\alpha}x$$

équation d'une réaction d'équilibre.

c) *superposition des deux phénomènes* — c est très petit par rapport à k_{α} et k_{β} (cas 20 et 30 cm³).

Au début $c_{\beta}z$ et $c_{\alpha}x$ sont négligeables, si bien que cette première phase est commandée par l'expression $k_{\beta}z = k_{\alpha}x$ et se ramène au 2^e cas envisagé ci-dessus. Au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équilibre, $k_{\beta}z - k_{\alpha}x \rightarrow 0$, tandis que $c_{\beta}z$ et $c_{\alpha}x$ augmentent notablement : l'hydrolyse devient plus marquée et les quantités d' α - et de β - monoesters ont tendance à diminuer suivant des proportions différentes, puisque $c_{\alpha} \neq c_{\beta}$: l'équilibre existant entre ces deux monoesters se trouverait rompu de ce fait, si l'expression $k_{\beta}z - k_{\alpha}x$ ne rentrait alors en jeu pour le rétablir dans une certaine mesure.

— c est du même ordre de grandeur que k_{α} et k_{β} (cas 7,5 cm³—10 cm³)
 $c_{\beta}z$ et $c_{\alpha}x$ ne sont jamais négligeables et l'équilibre n'atteindra

jamais la valeur de 0,87 : le maximum se trouvera conditionné par la valeur de l'hydrolyse.

2° *Equations des phénomènes.* — Si, dans le système d'équations I, nous remplaçons z par sa valeur en fonction de x et y , il vient en posant $1 - y = Y$:

$$\begin{aligned} -\frac{dz}{dt} &= (k_\beta + c_\beta)Y - (K + c_\beta)x \\ \frac{dx}{dt} &= k_\beta Y - (K + c_\alpha)x \\ \frac{dy}{dt} &= c_\beta Y + (c_\alpha - c_\beta)x \quad \text{avec } k_\alpha + k_\beta = K \end{aligned}$$

Les deux dernières équations de ce système forment un système de deux équations linéaires du premier ordre, intégrable par les procédés habituels. De la première, nous tirons :

$$Y = \frac{x' + (K + c_\alpha)x}{k_\beta} \quad \text{d'où} \quad \frac{dY}{dt} = \frac{1}{k_\beta} x'' + \frac{K + c_\alpha}{k_\beta} x'$$

En portant cette valeur dans la deuxième équation, nous obtenons une équation différentielle du 2° ordre par rapport à x :

$$(1) \quad x'' + (K + c_\alpha + c_\beta)x' + (c_\alpha k_\beta + c_\beta k_\alpha + c_\alpha c_\beta)x = 0$$

dont l'équation caractéristique :

$$r^2 + (K + c_\alpha + c_\beta)r + (c_\alpha k_\beta + c_\beta k_\alpha + c_\alpha c_\beta) = 0$$

a pour discriminant en posant $C = c_\beta - c_\alpha$

$$\Delta = K^2 + C^2 + 2C(k_\beta - k_\alpha)$$

toujours positif puisque $k_\beta > k_\alpha$ et $c_\beta > c_\alpha$.

L'équation caractéristique a donc deux racines distinctes :

$$(2) \quad r_1 = \frac{-(K + c_\alpha + c_\beta) + \sqrt{(K + C)^2 - 4k_\alpha C}}{2}$$

$$(3) \quad r_2 = \frac{-(K + c_\alpha + c_\beta) - \sqrt{(K + C)^2 - 4k_\alpha C}}{2}$$

dont le produit $r_1 r_2 = c_\alpha k_\beta + c_\beta k_\alpha + c_\alpha c_\beta$ est toujours positif ($r_1 < 0$, $r_2 < 0$), de sorte que l'équation différentielle (1) admet pour solutions les courbes d'équation :

$$x = M_1 e^{r_1 t} + M_2 e^{r_2 t}$$

où M_1 et M_2 sont des constantes arbitraires dépendant des conditions initiales. Pour $t = 0$, $x = 0$, si bien que $M_1 = -M_2$ et que :

$$x = M_1 (e^{r_1 t} - e^{r_2 t})$$

De cette équation, nous tirons :

$$x' = M_1 (r_1 e^{r_1 t} - r_2 e^{r_2 t})$$

ce qui donne finalement, en posant

$$r_1 + K + c_a = r_3 \text{ et } r_2 + K + c_a = r_4 :$$

$$Y = \frac{M_1}{k_p} (r_3 e^{r_3 t} - r_4 e^{r_4 t})$$

$$(4) \quad \text{avec } r_3 = \frac{K - C + \sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}{2}$$

$$(5) \quad r_4 = \frac{K - C - \sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}{2}$$

Du fait que pour $t=0$, $y=0$ et $Y=1$, il vient :

$$M_1 = \frac{k_p}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}$$

Finalement on a donc :

$$(6) \quad x = \frac{k_p}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} (e^{r_1 t} - e^{r_2 t})$$

$$(7) \quad y = 1 - \frac{r_3 e^{r_3 t} - r_4 e^{r_4 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}$$

$$(8) \quad \text{d'où } z = \frac{r_5 e^{r_5 t} - r_6 e^{r_6 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}$$

$$(9) \quad \text{en posant } r_5 = r_3 - k_p = \frac{k_a - k_p - C + \sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}{2}$$

$$(10) \quad r_6 = r_4 - k_p = \frac{k_a - k_p - C - \sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}{2}$$

3° *Etudes des courbes.* — courbes $x = f(t)$ représentant la quantité d' α -glycérophosphate présent en fonction du temps :

$$x = \frac{k_p}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} (e^{r_1 t} - e^{r_2 t})$$

$$\text{d'où } x' = \frac{k_p}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} (r_1 e^{r_1 t} - r_2 e^{r_2 t}) \quad (r_1 r_2 > 0)$$

qui s'annule une fois pour :

$$t = \frac{\text{Log } r_2 - \text{Log } r_1}{r_1 - r_2} \left(x' > 0 \text{ si } t < \frac{\text{Log } r_2 - \text{Log } r_1}{r_1 - r_2} \right)$$

La courbe passe donc par un maximum et revêt la forme d'une courbe semblable à celle que fournissent les mouvements *apério-*

diques (galvanomètre à cadre mobile par exemple), ce qui est bien conforme à l'expérience.

— courbe $z = f(t)$ représentant la quantité de β -glycérophosphate présent en fonction du temps :

$$z = \frac{r_5 e^{r_1 t} - r_6 e^{r_2 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} = \frac{r_5 e^{r_1 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} \left(1 - \frac{r_5}{r_6} e^{(r_2 - r_1)t}\right)$$

d'où
$$z' = \frac{r_5 r_1 e^{r_1 t} - r_6 r_2 e^{r_2 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}$$

qui ne s'annule pas puisque $r_5 r_1 r_6 r_2 < 0$ ($r_1 r_2 > 0$ et $r_5 r_6 = -4k_a k_p < 0$)

z décroît sans cesse; la courbe tend à se confondre lorsque $t \rightarrow \infty$ avec la courbe :

$$z = \frac{r_5}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} e^{r_1 t} \quad (r_1 < 0, r_5 > 0)$$

puisque $r_2 - r_1 < 0$.

— courbe $y = h(t)$ représentant la fraction de molécule hydrolysée en fonction du temps t :

$$y = 1 - \frac{r_3 e^{r_1 t} - r_4 e^{r_2 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} = 1 - \frac{r_3 e^{r_1 t} \left(1 - \frac{r_4}{r_3} e^{(r_2 - r_1)t}\right)}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}$$

d'où
$$y' = - \frac{r_3 r_1 e^{r_1 t} - r_4 r_2 e^{r_2 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}$$

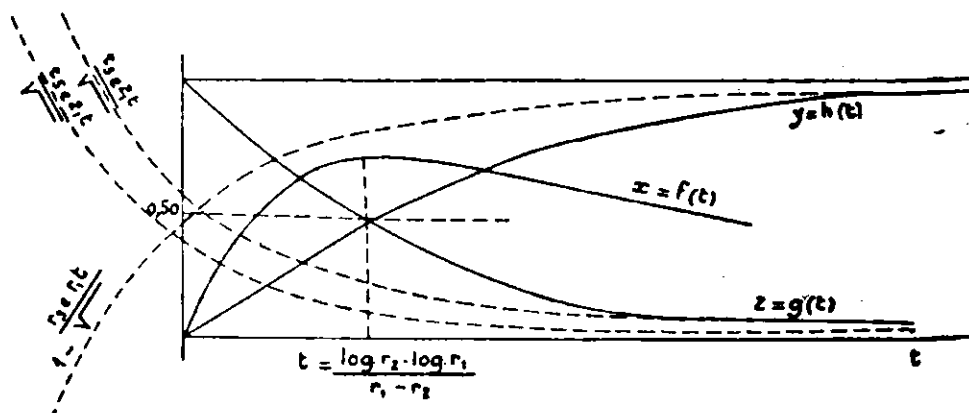
qui ne s'annule pas puisque $r_3 r_1 r_4 r_2 < 0$ ($r_1 r_2 > 0$ et $r_3 r_4 = -4C k_p < 0$).

y croît sans cesse; la courbe tend à se confondre lorsque $t \rightarrow \infty$ avec la courbe :

$$y = 1 - \frac{r_3 e^{r_1 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}} \quad (r_1 < 0, r_3 > 0)$$

puisque $r_2 - r_1 < 0$.

L'ensemble des 3 courbes se présente donc suivant la figure ci-dessous qui correspond bien aux formes de courbes obtenues expérimentalement.



4° *Etude du cas où $t \rightarrow \infty$.* — Il est intéressant de voir ce que devient, lorsque $t \rightarrow \infty$, le rapport $\frac{x}{Y}$ qui représente le rapport de la quantité d' α -glycérophosphate de sodium à la quantité totale de monoester présente :

$$\frac{x}{Y} = \frac{k_\beta}{r_3} \frac{1 - e^{(r_2 - r_1)t}}{1 - \frac{r_4}{r_3} e^{(r_2 - r_1)t}} \quad \left(r_3 > 0 \quad \frac{r_4}{r_3} < 0 \quad r_2 - r_1 < 0 \right)$$

$$\text{Lorsque } t \rightarrow \infty, \frac{x}{Y} \rightarrow \frac{k_\beta}{r_3} = \text{Cte},$$

en conséquence, après un temps d'ébullition suffisamment long, les quantités de β - et d' α -glycérophosphates présentes sont dans un rapport constant et la superposition des deux phénomènes se réduit à l'hydrolyse d'un mélange des 2 monoesters en proportion constante.

Dans le cas où C est négligeable, $\frac{k_\beta}{r_3} \rightarrow \frac{k_\beta}{K}$, ce qui explique que, dans l'étude expérimentale qui précède, nous ayons pu constater qu'avec le temps le rapport $\frac{\alpha}{\alpha + \beta}$ reste très voisin de 0,86 dans la plupart des cas.

5° *Cas particuliers.* — Il est possible de retrouver à partir des formules générales obtenues ci-dessus les lois de l'hydrolyse et de la transposition :

$$1) \quad c_\alpha = c_\beta = 0 \quad r_1 = r_4 = 0 \quad r_2 = -K \quad r_3 = K \quad r_5 = k_\alpha \quad r_6 = -k_\beta$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{k_\beta}{K} (1 - e^{-Kt}) = l (1 - e^{-Kt})$$

$$y = 0$$

$$z = \frac{k_\alpha + k_\beta e^{-Kt}}{K} = 1 - l (1 - e^{-Kt})$$

$$\text{en posant} \quad k_\beta = Kl \quad k_\alpha = K(1 - l)$$

ce qui redonne bien les formules fournies par l'étude directe de la transposition :

$$\text{Log } \frac{l}{1 - x} = Kt \quad z = 1 - x$$

$$2) \quad k_\alpha = k_\beta = 0 \quad r_1 = -c_\alpha \quad r_2 = -c_\beta \quad r_3 = r_5 = 0 \quad r_4 = r_6 = -C$$

$$x = 0$$

$$z = e^{-c_\beta t} \quad y = 1 - e^{-c_\beta t}, \quad \text{soit } \text{Log}(1 - y) = -c_\beta t$$

coïncidant avec les formules fournies par l'étude directe de l'hydrolyse.

Transposition et hydrolyse se produisant seules peuvent donc être considérées théoriquement comme deux cas particuliers du phénomène général de superposition des deux réactions.

Application à la détermination des constantes.

Il ne peut être pratiquement question de déduire les valeurs des constantes K et C des équations (6) et (7), donnant les valeurs de x et de y en fonction de t ; un pareil calcul présenterait de très grandes difficultés. En fait, il sera préférable de se baser pour cette détermination sur des cas particuliers, quitte à n'obtenir qu'une très large approximation.

1° *Constantes de transposition.* — Certaines de ces constantes ont déjà été calculées dans la première partie de ce travail. Les valeurs obtenues étaient d'ailleurs assez approximatives, l'erreur étant très grande lorsque le temps est court ou lorsque la réaction tend vers la limite :

M cm ³ HClN	7,5	10	15	20
K	0,0030	0,0226	0,113	0,1904

Pour $M \text{ cm}^3 = 30$, $x = 0,78$ pour $t = 6 \text{ m}$, la méthode de calcul précédente donne alors :

$$K = 0,3781$$

Quant au calcul des constantes correspondant à $50 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$ et à $50 \text{ cm}^3 \text{ HCl.5N}$, il est impossible par cette méthode puisque l'équilibre est atteint instantanément. Si l'on admet que pour d'aussi fortes concentrations la formule $K = 0,0315$ ($M = 3,6$) (avec $M \text{ cm}^3$ exprimé en HCl.2N) reste vraie, on obtient pour ces concentrations les valeurs de K suivantes :

$$\begin{aligned} M = 50 \text{ cm}^3 \text{ N} &= 25 \text{ cm}^3 \text{ 2N} & K &= 0,0315 \times 21,4 = 0,674 \\ M = 50 \text{ cm}^3 \text{ 5N} &= 125 \text{ cm}^3 \text{ 2N} & K &= 0,0315 \times 121,4 = 3,78 \end{aligned}$$

2° *Constantes d'hydrolyse.* — Dans le cas où la transposition est rapide, les valeurs des constantes d'hydrolyse peuvent être obtenues à partir des valeurs des constantes r_1 . Celles-ci se déduisent des données expérimentales ci-dessus dans tous les cas où la vitesse de transposition est suffisante pour que le maximum de la courbe $x = f(t)$ soit atteint assez rapidement. L'étude théorique qui précède nous a montré, en effet, qu'après un temps d'ébullition suffisamment long tout se passe comme s'il y avait hydrolyse d'un mélange de deux monoesters en proportion constante, de telle façon que $\frac{x}{Y} = \frac{k_1}{r_3}$. Dans ce cas :

$$y \rightarrow 1 - Ne^{-t} \quad \text{avec } N = \frac{r_3}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_a C}}$$

Finalement, on a donc : $r_1 t = \text{Log} \frac{1-r}{N}$

qui, intégré entre $t_1(x_1 y_1)$ et $t_2(x_2 y_2)$

donne :
$$r_1 = - \frac{1}{t_2 - t_1} \text{Log} \frac{1-r_1}{1-y_2}$$

En appliquant cette formule, on obtient :

M cm ³	t_2	t_1	r_1
20	120	60	- 0,00022
30	120	60	- 0,000116
50	120	60	- 0,000329
50.5 N	120	60	- 0,0011316

D'autre part, nous avons vu que :

$$r_1^2 + (K + c_a + c_\beta) r_1 + c_a k_\beta + c_\beta k_a + c_a c_\beta = 0$$

et les deux premières parties de ce travail nous ont montré que l'on pouvait écrire : $k_\beta = 0,87 K$ $k_a = 0,13 K$ $c_a = 0,45 c_\beta$ ce qui donne :

$$0,45 c_\beta^2 + (1,45 r_1 + 0,50 K) c_\beta + (K + r_1) r_1 = 0$$

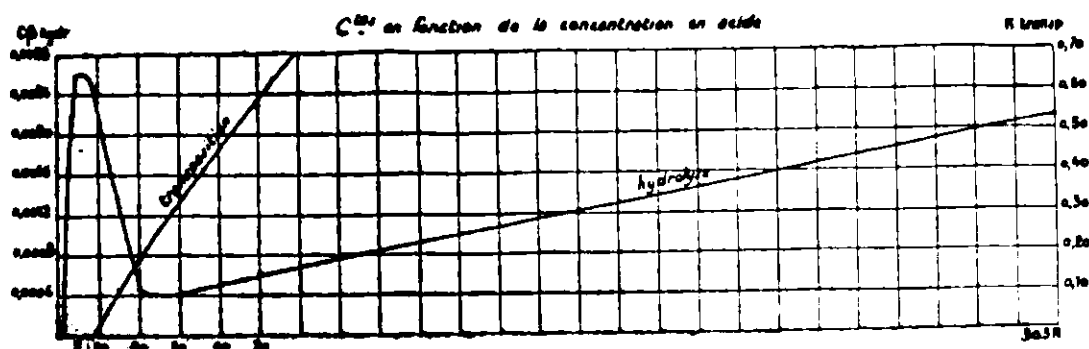
$$\text{ou } c_\beta = \frac{\sqrt{(1,45 r_1 + 0,50 K)^2 - 4 \cdot 0 \cdot (K + r_1) r_1} - (1,45 r_1 + 0,50 K)}{0,90}$$

puisque $c_\beta > 0$.

Connaissant K et r_1 , nous pouvons dès lors calculer c_β . Les valeurs obtenues par cette méthode sont les suivantes :

M	5	20	30	50	50.5 N
K	0	0,1901	0,3781	0,674	3,78
r_1		- 0,00032	- 0,000212	- 0,000177	- 0,00104
c_β	0,0028	0,00043	0,00039	0,00064	0,00215

Elles n'ont évidemment qu'une *signification très relative*, étant donné le *grand nombre d'approximations* qui doivent être faites



au cours de ce calcul. L'intérêt de cette détermination réside surtout en ce fait qu'elle permet d'évaluer l'ordre de grandeur des constantes de vitesse de l'hydrolyse. Elle montre que là où la constante de transposition est comprise entre 0,003 et 3,78, celle de l'hydrolyse varie entre 0,00040 et 0,00215. La courbe de cette constante en fonction de la quantité d'acide présente passe par un maximum et par un minimum comme les expériences précédemment faites le laissaient prévoir.

CONCLUSIONS (*).

La troisième partie de ce travail étudie cette superposition. Elle permet d'établir que, loin de constituer un cas particulier, restreint à une certaine zone d'acidité, la superposition de l'hydrolyse et de la transposition est, bien au contraire, un phénomène général qui a toujours lieu, si forte que soit l'acidité, du moment où le p_H est inférieur à 3. C'est parce que la faiblesse de sa vitesse rend l'hydrolyse négligeable pour des temps d'ébullition très courts que j'ai pu ne pas en tenir compte au cours de la première partie de ce travail. L'hydrolyse décroît lorsque l'acidité croît, passe par un minimum pour $0.6 > p_H > 0.2$ et croît à nouveau dès que $p_H < 0.2$.

Par le fait qu'il contribue pour sa part à modifier à chaque instant la composition du milieu qui sert de base à l'une comme à l'autre réaction, chacun des deux phénomènes se trouve exercer une action indirecte sur l'autre.

L'étude théorique de cette superposition montre que, pour une acidité donnée, les quantités x et y de monoester α présent et d'acide phosphorique libéré pour 1 mol de β -glycérophosphate mise en œuvre sont les suivantes :

$$x = \frac{k_\beta}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_\alpha C}} (e^{r_1 t} - e^{r_2 t})$$

$$y = 1 - \frac{r_1 e^{r_1 t} - r_2 e^{r_2 t}}{\sqrt{(K + C)^2 - 4k_\alpha C}}$$

Les variations de ces fonctions avec le temps sont en plein accord avec celles mises en évidence par l'étude expérimentale correspondante : la quantité d' α -glycérophosphate formée croît jusqu'à atteindre une valeur correspondant à l'équilibre, puis décroît bientôt sous l'influence de l'hydrolyse qui intervient pour déplacer l'équilibre.

On peut calculer à partir de ces fonctions, dans le cas où la transposition est assez rapide, les constantes de vitesse c_β correspondant à diverses acidités. Les valeurs obtenues sont très approximatives, mais elles permettent d'établir que là où la constante de transposition K est comprise entre 0,003 et 3,78, celle de l'hydrolyse c_β varie entre 0,00040 et 0,0026 et passe par un minimum pour $20 \text{ cm}^3 \text{ HClN} < M < 30 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$.

(*) La bibliographie relative à ce 3^e mémoire sera publiée à la fin du 4^e mémoire.

N° 40. — Recherches sur la transposition et l'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol. IV : Essai d'interprétation des phénomènes ; par M^{lle} M.-C. BAILLY.

(31.7.1941.)

L'étude de l'hydrolyse du méthylphosphate de sodium révèle que la diminution de vitesse de l'hydrolyse du β -glycérophosphate de sodium, constatée au-delà du premier maximum, n'a pas pour cause la substitution progressive du phénomène de transposition au phénomène d'hydrolyse. En réalité, ainsi que le démontre l'étude des équilibres ioniques qui se succèdent en solution, l'hydrolyse provient de

la décomposition spontanée des ions $O = P \begin{matrix} \swarrow O^- \\ \searrow OII \\ \swarrow OR \end{matrix}$. Elle passe donc par

un maximum, aux environs de p_H 3, comme le taux de ces ions eux-mêmes et ne se remet à croître lentement ensuite que vers $p_H = 0,5$ sous l'influence catalytique exercée par les ions $[H^+]$ sur l'hydrolyse de la fonction $-O-R$. C'est à la présence en solution de molécules d'un acide moyennement fort, tel qu'est l'acide glycérophosphorique, qu'est due l'apparition de la transposition pour un $p_H < 3$.

Les trois premières parties de ce travail m'ont permis d'étudier les conditions dans lesquelles se produisent l'hydrolyse et la transposition des monoesters orthophosphoriques du glycérol et d'établir qu'il s'agit là de deux phénomènes simultanés dont les vitesses respectives varient beaucoup suivant l'acidité. L'hydrolyse passe successivement par un maximum ($p_H = 3$ environ, $Mcm^3 = 5 cm^3 HClN$) et par un minimum ($0,6 > p_H > 0,2$, $20 N < Mcm^3 HClN < 50 N$). La transposition n'apparaît qu'au-dessus d'un p_H qui coïncide sensiblement avec le maximum d'hydrolyse ($2,15 > p_H > 1,66$, $6 cm^3 < Mcm^3 ClHN < 7,5$) et sa constante de vitesse croît alors linéairement avec la quantité d'acide présente.

Je me propose, au cours de cette quatrième partie, de chercher à déterminer les causes des variations de stabilité, ainsi mises en évidence. Toutefois avant d'aborder l'examen des diverses hypothèses qui peuvent se présenter à l'esprit, je rappellerai brièvement le principe et la technique de la méthode de dosage de petites quantités de phosphore de G. Misson, étant donné l'usage constant qui en est fait ultérieurement.

Méthode colorimétrique de dosage de petites quantités d'acide phosphorique de G. Misson.

L'étude de l'hydrolyse de l'acide β -glycérophosphorique et celle de l'hydrolyse du méthylphosphate de sodium mettent souvent en jeu des quantités d'acide phosphorique trop faibles pour qu'elles puissent être dosées pondéralement sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. La méthode colorimétrique de G. Misson (24), adoptée par W. M. Murray et S. E. H. Ashley (25) au dosage du phosphore dans les aciers, m'a permis d'obtenir une mesure de l'hydrolyse suffisamment satisfaisante. La technique à laquelle j'ai eu recours est celle préconisée par P. Fleury et Guéron (*).

(*) Communication personnelle.

Principe. — Si l'on ajoute à une solution de phosphate suffisamment diluée un réactif nitro-molybdovanadique, la liqueur prend une coloration jaune très sensible et très stable, qui se développe en 1 à 2 minutes et qui se prête à un dosage colorimétrique. P. Fleury et Guéron ont constaté que cette coloration n'est influencée ni par les arsénates, ni par les glycérophosphates et qu'elle semble assez indifférente à la composition minérale du milieu.

Réactifs. — 1° Solution de molybdate d'ammonium.

Molybdate d'ammonium.....	100 g
Solution officinale d'ammoniaque.....	10 cm ³
Eau distillée.....	1 litre

l'ammoniaque assure une conservation satisfaisante de la solution.

2° Solution de vanadate d'ammonium M/50 2 g 345 de vanadate d'ammonium sont dissous à chaud dans 500 cm³ d'eau. Après refroidissement de la solution, on lui ajoute, lentement et en agitant, un mélange formé de :

	Acide nitrique D = 1,33 (38° B)	10 cm ³
	Eau.....	10 cm ³
ou	Acide nitrique D = 1,38 (40° B).....	7 cm ³
	Eau.....	13 cm ³

Le précipité rouge qui se produit au début de l'addition d'acide se redissout par agitation dans l'excès de réactif et on complète la liqueur obtenue à 1000 cm³.

3° Acide nitrique dilué :

	Acide nitrique à 38° B.....	480 cm ³
	Eau q. s. p.....	1 l
ou	Acide nitrique à 40° B	1 vol
	Eau.....	2 vol

4° Solution de phosphate monopotassique étalon : Fleury et Guéron adoptent pour solution étalon une solution de phosphate monopotassique, titrée à 1 mmg de P₂O₅ par cm³, ce qui correspond à 1g 915 de PO₄KH₂ pur (PM = 136) par litre.

Il m'a paru commode de lui substituer une solution contenant 2 g 288 de PO₄KH₂ par litre (M/60) et titrée par conséquent à 1/60.000 de molécule de PO₄H₃ par cm³.

0,8 cm³ d'une telle solution correspondent à une hydrolyse de 0,01 mol par molécule mise en jeu, la prise d'essai de liqueur à doser étant de 10 cm³. Eu effet, par suite des dilutions successives, 10 cm³ des liqueurs à doser correspondent à 1/2000 de molécule d'acide β-glycérophosphorique et contiennent donc, si l'hydrolyse est de 1/100 de molécule, 1/200.000 de mol de PO₄H₃, soit l'équivalent de 0,3 cm² de la solution étalon.

Mode opératoire. — On mesure successivement dans une fiole jaugée de 20 cm³.

Solution à doser	10 cm ³
Acide nitrique dilué.....	4 cm ³
Sol. de vanadate (pipette jaugée).....	2 cm ³
Sol. de molybdate.....	2 cm ³
Eau q. s. p	20 cm ³

Au bout de 2 à 3 m. on compare au colorimètre de Dubosq la coloration obtenue à celle fournie dans les mêmes conditions par 0,1 cm³ de solution étalon de phosphate monopotassique. On se reporte ensuite à la courbe d'étalonnage préalablement établie.

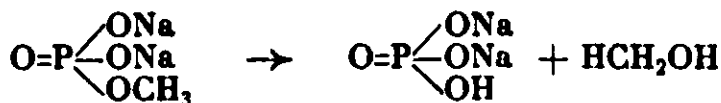
Remarque. — Les mesures les plus exactes sont celles effectuées sur des solutions ayant subi une hydrolyse de 0,01 mol à 0,02 mol, ainsi que le montre la courbe d'étalonnage. Dans le cas où l'hydrolyse est supérieure, il suffit de réduire la prise d'essai de manière à ramener entre ces limites la quantité de P à doser et de rapporter ensuite le résultat obtenu à 10 cm³ de solution.

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES

relative à l'hydrolyse du méthylphosphate de sodium.

La coïncidence qui existe entre l'apparition de la transposition et la diminution de l'hydrolyse peut faire penser que cette apparition est la cause directe de la diminution de vitesse d'hydrolyse constatée: il y aurait substitution progressive du phénomène de transposition au phénomène d'hydrolyse.

Il m'a paru indiqué pour répondre à cette première hypothèse, de faire appel à un monoester phosphorique qui n'existerait que sous une forme et qui ne serait pas, de ce fait, susceptible de se transposer. J'ai choisi dans ce but, le plus simple d'entre eux, le méthylphosphate de sodium, et l'étude de l'hydrolyse de cet ester fait l'objet de cette première série d'expériences, effectuées dans les mêmes conditions de temps et de concentration que les expériences précédentes en substituant simplement le méthylphosphate de sodium au β -glycérophosphate de sodium.



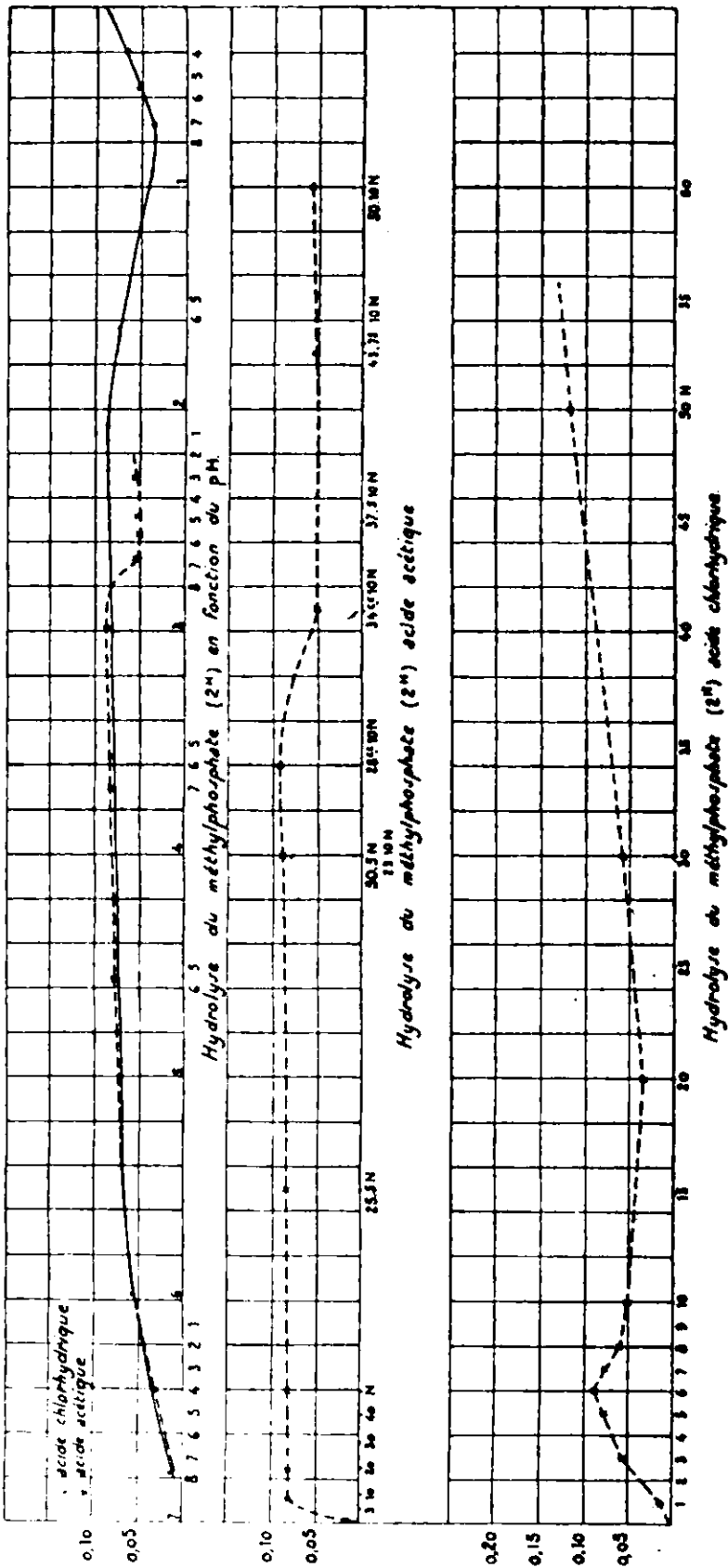
Technique. — On porte à l'ébullition, pendant 2 h., dans une série de petits ballons surmontés d'un réfrigérant à reflux des mélanges composés de 1 g 32 de méthylphosphate de sodium ($\text{PO}(\text{ONa})_2(\text{OCH}_3) + 6\text{OH}_2$, PM = 264) (26), soit 1/200 de molécule, de M cm³ d'acide N et de la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à 50 cm³. Au bout de ce temps, le contenu de chaque ballon, rapidement refroidi sous un courant d'eau, est complété à 100 cm³ et on procède au dosage de l'acide phosphorique.

Si p est le poids de P libéré pour 1 molécule mise en jeu, $\gamma = \frac{p}{31}$ en appelant γ la fraction de molécule hydrolysée.

Résultats. — Les résultats suivants ont été obtenus:

1) Acide chlorhydrique.

Mcm ³	1	3	5	6	7	8	10	20	25	30	50
p.....	6,78	5,97	4,30	2,07	1,64	1,49	1,40	0,74	0,56	0,41	0,22
γ	0,0133	0,036	0,075	0,088	0,076	0,06	0,05	0,033	0,056	0,06	0,125



2) *Acide acétique.*

Mom ² .	2	10	20	50 N	25.5 N	50.5 N	28.10 N	34.10 N	37.5.10 N	43.75.10 N	50.10 N
p _H	8,41	4,58	4,07	3,80	3,54	2,08	2,80	2,87	2,58	2,49	2,30
γ.....	0,031	0,083	0,083	0,085	0,085	0,09	0,00	0,055	0,055	0,057	0,058

La courbe de l'hydrolyse du méthylphosphate de sodium, en fonction de la quantité d'acide présente, accuse *les mêmes irrégularités* que la courbe fournie par le β-glycérophosphate de sodium dans les conditions expérimentales adoptées :

1) existence d'un maximum d'hydrolyse pour un p_H voisin de 2 à 3 (M = 6 cm³ HClN).

2) existence d'un minimum d'hydrolyse pour un p_H voisin de 1.

3) superposition des courbes d'hydrolyse obtenues en présence d'acide chlorhydrique et d'acide acétique tant que p_H > 3.

C'est donc une propriété commune au monoester méthylphosphorique et aux monoesters glycérophosphoriques de présenter successivement un maximum et un minimum d'hydrolyse. Seuls cependant les monoesters glycérophosphoriques sont susceptibles de se transposer. *La diminution de vitesse d'hydrolyse observée, au-dessous de p_H = 3, n'a donc pas pour cause directe l'apparition de la transposition*, ainsi que le déclenchement simultané des 2 phénomènes aurait pu le laisser croire. L'hydrolyse et la transposition constituent deux phénomènes indépendants dont les constantes de vitesse respectives K et c, ne sont pas fonction l'une de l'autre.

DEUXIÈME SÉRIE D'EXPÉRIENCES

relative à l'application de la théorie ionique aux solutions étudiées.

L'hypothèse précédente, si elle ne s'était pas révélée en contradiction avec les faits, n'aurait expliqué que l'existence d'un maximum de vitesse d'hydrolyse. *L'étude des différents équilibres ioniques qui se succèdent en solution lorsque l'acidité croît, doit être susceptible au contraire de fournir les bases d'une explication plus générale*, capable de rendre compte tout à la fois de l'apparition de la transposition et de l'existence d'un minimum et d'un maximum de vitesse d'hydrolyse.

L'acide glycérophosphorique résulte de l'estérification par le glycérol du plus faible des oxhydrides de l'acide phosphorique (*), ce qui le rapproche des éthers d'alcool ou de phénol, ainsi que nous l'avons noté dans l'introduction. Ses deux oxydrides sont comparables aux deux premiers oxhydrides de l'acide phosphorique ; le premier est un acide moyennement fort, titrable en pré-

(*) Les trois oxhydrides de l'acide phosphorique sont en réalité identiques ainsi que l'ont établi les travaux les plus modernes, mais le remplacement de l'hydrogène par un métal dans l'un d'eux influence l'oxhydride voisin et en diminue l'acidité. C'est en ce sens qu'on peut parler du plus faible des oxhydrides de l'acide phosphorique pour désigner l'oxhydride du phosphate dimétallique.

sance d'hélianthine, le second est un acide plus faible que l'acide acétique, titrable en présence de phthaléine. Les courbes de neutralisation électrométriques ont fourni à Kiessling (27) les constantes de dissociation suivantes :

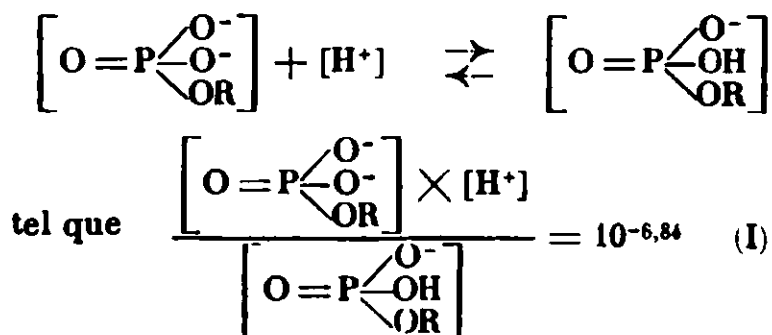
	pK'_1	pK'_2
Acide α -glycérophosphorique	1,40	6,44
Acide β -glycérophosphorique	1,37	6,84
Acide phosphorique	1,99	6,81

La légère exaltation des acidités constatée dans le cas de l'acide glycérophosphorique, est en accord avec les mesures de chaleur de neutralisation, faites autrefois par Berthelot et par Imbert et Belugou :

	Chaleur dégagée par la 1 ^{re} moléc. de NaOH	Chaleur dégagée par la 2 ^e moléc. de NaOH
Acide glycérophosphorique (28)	14,9	13,7
Acide phosphorique (29)	14,7	11,6

L'addition de quantités croissantes d'un acide fort à une solution de β -glycérophosphate de sodium entraîne la formation progressive d'ions $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OR} \end{smallmatrix}$ (en posant $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \swarrow \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix} = -\text{R}$)

et d'une quantité équimoléculaire de sel neutre, suivant l'équilibre :



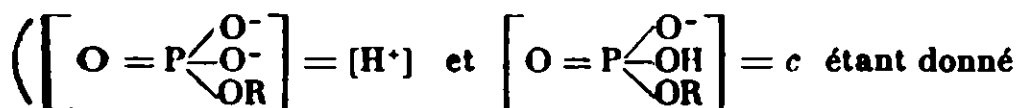
L'existence de ce premier équilibre en solution peut être considérée comme correspondant à la transformation progressive du β -glycérophosphate neutre de sodium en β -glycérophosphate acide

de sodium $O = P \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OR} \end{smallmatrix}$, acide faible qui serait comparable au

phosphate acide de sodium $O = P \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$. Dans le cas où cette transformation est totale, on peut écrire :

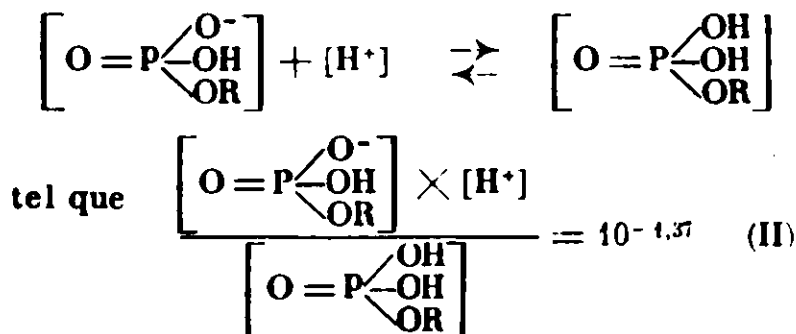
$$\frac{[H^+]^2}{c} = 10^{-6,84} \quad (\text{I bis})$$

c étant la concentration de la solution en β -glycérophosphate de sodium.



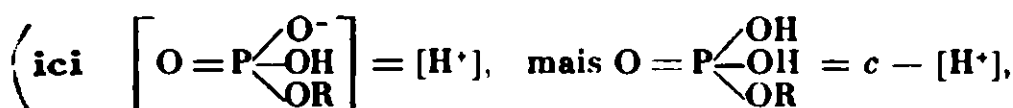
le faible degré de dissociation de l'acide).

Si la quantité d'acide ajoutée croît encore, les molécules d'acide β -glycérophosphorique $\text{O} = \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array}$ apparaissent, en même temps que vient se superposer à l'équilibre précédent, le nouvel équilibre :



ce qui, dans une solution d'acide β -glycérophosphorique pur donne :

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = 10^{-1.37} \quad (\text{II bis})$$



l'acide étant trop dissocié pour qu'on puisse considérer comme négligeable la quantité d'ions $\text{O} = \text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array}$

Les solutions étudiées jusqu'ici sont donc en réalité des mélanges suivant des proportions variables, réglées par les équilibres précédents, d'ions $\text{O} = \text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{O}^- \\ \text{OR} \end{array}$, $\text{O} = \text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array}$ et de molé-

cules $\text{O} = \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array}$. Dans le cas où l'acide ajouté est un acide fort

totalelement dissocié tel que l'acide chlorhydrique, la présence des ions Cl^- et Na^+ en solution peut être pratiquement négligée puisque ces ions, incapables de fixer ou d'émettre des protons, ne sont par eux-mêmes ni acide, ni base au sens de Brønsted (20), donc non susceptibles d'exercer une action catalytique sur les réactions (voir leur influence sur la mesure du p_H p. 21). Tout se passe donc comme si l'on étudiait des solutions d'acide β -glycérophosphorique partiellement neutralisées par des quantités de NaOH croissantes. De plus, la concentration globale des ions H^+ existant, soit sous forme libre, soit sous forme combinée, est

équivalente à la concentration de l'acide ajouté, puisque celui-ci est totalement dissocié. C'est ainsi que les liqueurs contenant respectivement l'une 1,53 g de sel β , 5 cm³ HClN et 45 cm³ eau, l'autre 1,53 de sel β , 10 cm³ HClN et 40 cm³ eau, doivent correspondre sensiblement la première à une solution $\frac{M}{10}$ de β -glycérophosphate acide de sodium dans laquelle $[H^+]^2 = 10^{-6,24} \times 10^{-1}$ (d'après I bis), la seconde à une solution $\frac{M}{10}$ d'acide β -glycérophosphorique dans laquelle $[H^+]^2 = 10^{-1,37} (10^{-1} - [H^+])$ (d'après II bis), soit :

M cm ³ HCl N	[H ⁺]	$O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$	$O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$	$O=P\begin{smallmatrix} OH \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$
5 cm ³	0,00012	0,00012	0,0998	
10 cm ³	0,047		0,047	0,063

Lorsque $M < 5 \text{ cm}^3 \text{HClN}$, la concentration des ions $O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ est proportionnelle à M, puisque la quantité de sel acide formée est proportionnelle à la quantité d'ions H⁺ ajoutés et que la concentration des ions $O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ se confond pratiquement avec la concentration du sel acide libéré, par suite du recul d'ionisation provoqué par la présence d'ions $O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ en quantités notables (mélanges tampons).

Dès que $M > 5 \text{ cm}^3 \text{HClN}$, le second équilibre vient se superposer au premier et l'apparition des molécules $O=P\begin{smallmatrix} OH \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ provoque une

diminution des ions $O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ dont la proportion n'est plus que

0,047 N dans le cas d'une solution d'acide β -glycérophosphorique. Si le volume d'HCl ajouté croît encore, l'augmentation du taux des ions H⁺ entraîne une recombinaison de ceux-ci avec les ions

$O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ dont la concentration continue à diminuer. Pour

$M = 50 \text{ cm}^3 \text{HClN}$ par exemple, le p_H est de 0,20 et la concentration des ions $O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ n'est plus que 0,0063 N.

1° *Hydrolyse*. — La marche suivie par la concentration des ions $O=P\begin{smallmatrix} O^- \\ OH \\ OR \end{smallmatrix}$ se révèle ainsi tout à fait parallèle, tant que l'acidité n'est pas trop forte, à la marche de l'hydrolyse, telle que les expériences des précédents chapitres l'ont mise en évidence. Concentra-

tion des ions $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$ et constante de vitesse de l'hydrolyse

sont en effet sensiblement proportionnelles à M pour $M < 4 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$ et présentent un maximum pour $M = 5 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$ (voir p. 35). *Il semble donc que la vitesse de l'hydrolyse soit sous la dépendance*

directe de la concentration des ions $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$, *tant que* $[H_+]$ *reste*

faible. Dès que $[H_+]$ *atteint une valeur notable, l'action catalytique des ions* H_+ (*) *se fait sentir et se superpose à l'action des ions*

$O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$, l'hydrolyse au lieu de continuer à décroître comme la

concentration de ces ions, se met à croître (d'où le minimum observé pour $30 \text{ cm}^3 < M < 50 \text{ cm}^3$).

Nous pouvons dès lors nous demander s'il ne s'agit pas ici d'une catalyse acido-basique dans le genre de celle que Brønsted a mis en évidence dans l'étude de la mutarotation du glucose (30 et 31). L'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol serait soumise à une double action catalytique : action catalytique des bases, c'est-à-dire de tous les corps susceptibles de fixer un proton, tel que l'ion $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$, action catalytique des acides, c'est-

à-dire de tous les corps susceptibles d'émettre un proton. La substitution progressive de l'action catalytique acide à l'action catalytique basique serait la cause du maximum de stabilité observé entre 30 cm^3 et $50 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$.

Une autre hypothèse, plus simple, consisterait à admettre que l'ion $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix}$ n'agit pas en tant que catalyseur sur l'hydrolyse

de la fonction ester — OR, mais qu'il est instable et s'hydrolyse spontanément, en libérant l'acide phosphorique et la glycérine qui le constituent. A cette décomposition spontanée, viendrait s'ajouter l'action catalytique exercée par les ions H^+ sur la fonction — OR, dès que ces ions atteignent une certaine concentration.

Afin de déterminer laquelle de ces deux hypothèses correspond à la réalité des faits, il semble indiqué de reprendre les expériences précédemment faites au cours des deuxième et troisième parties, en complétant cette fois-ci les liqueurs étudiées à des volumes qui soient par exemple le quart, la moitié ou le double du volume auquel nous nous étions arrêtés jusqu'ici ($1,53 \beta$ -glycérophosphate de sodium + $M \text{ cm}^3 \text{ HClN}$ + eau q.s.p. $12,50 \text{ cm}^3$, ou 25 cm^3 , ou 100 cm^3 , au lieu d'eau q.s.p. 50 cm^3).

(*) Il serait plus juste de parler de l'action catalytique des ions hydroxonium $[H_3O]^+$, puisqu'on sait qu'en solution aqueuse les protons $[H^+]$ sont en réalité sous cette forme par suite de la présence du solvant. Cet ion hydroxonium peut être regardé comme un véritable acide susceptible d'échanger un proton $[H^+]$ avec les bases présentes et tel que son pK est égal à $-1,7$.

Dans le cas d'une simple décomposition spontanée de l'ion $\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, le taux de l'hydrolyse rapporté à une molécule de β -glycérophosphate mis en œuvre doit rester à peu près constant,

puisque seule intervient la quantité d'ions $\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ et que celle-

ci est peu modifiée par la dilution de la liqueur (surtout si $M < 5 \text{ cm}^3$, car nous avons à faire alors à des mélanges tampons). Au contraire, s'il s'agit d'une catalyse acido-basique, le taux de l'hydrolyse doit doubler, quadrupler (ou tout au moins s'accroître notablement) lorsque le volume est réduit de la moitié, du quart, puisque l'ion

$\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ agit alors comme catalyseur et que sa concentration

par unité de volume se trouve doublée ou quadruplée, sans que la concentration en ion H^+ soit modifiée, du moins tant que $M < 5 \text{ cm}^3$, le rapport

$$\frac{\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{O}^- \\ \text{OR} \end{smallmatrix}}{\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}} \text{ restant constant (voir égalité I).}$$

Dans ce cas, toutes les bases au sens de Brønsted telles par exemple que les ions oxalate $[\text{CO}_2\text{H}.\text{CO}_2]^-$, doivent catalyser l'hydrolyse. Pour s'en assurer, il suffit de substituer à l'eau distillée dans l'un des mélanges étudiés (tel que M soit situé dans la zone où la catalyse basique est maxima), un mélange tampon de même p_{H} que lui, formé d'un acide faible AH en présence d'un de ses sels $[\text{A}^-][\text{Na}^+]$ (acide oxalique-oxalate par exemple). Si la concentration de la solution tampon utilisée change, le p_{H} reste constant, puisque le rapport $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ de l'égalité $\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} = C^*$ reste constant. Dans ces conditions, l'action catalytique des ions $[\text{H}]^+$ est éliminée et toute augmentation du taux de l'hydrolyse, lorsque croît la concentration de la solution tampon, est due à l'action catalytique de la base $[\text{A}^-]$.

2° *Transposition*. — Les expériences faites au cours de la première partie de ce travail (voir p. 21) ont montré que la transposition a sa constante de vitesse proportionnelle à la force de l'acide utilisé comme catalyseur, *qu'elle est donc sous la dépendance directe des ions H^+* . L'étude ionique qui précède confirme ces conclusions, elle met, en effet, en évidence la coïncidence de l'apparition de la transposition avec la substitution progressive des molécules

d'acide β -glycérophosphorique $\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ aux ions $\text{O}=\text{P}\begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$;

ce serait la présence en solution de molécules d'un acide relativement fort, capable d'émettre des ions H^+ en proportion notable,

tel qu'est l'acide β -glycérophosphorique qui déclancherait le phénomène de transposition.

Etude expérimentale et théorique.

1. Relative à l'action des ions $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$. — On porte à l'ébullition

durant 2 h, dans une série de petits ballons des mélanges composés de 1,53 g de β -glycérophosphate de sodium, de M cm³ d'acide chlorhydrique N et de la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à T cm³. Au bout de ce temps, on refroidit chaque ballon sous un courant d'eau, on complète à 100 cm³ ou 200 cm³ (suivant T), puis on procède aux dosages de P par la méthode de Misson et de l' α -glycérophosphate par celle de Fleury,

Suivant que T = 12,50 cm³ — 25 cm³ — 50 cm³ ou 100 cm³, les solutions étudiées sont 0,40 M — 0,20 M — 0,10 M ou 0,05 M.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Mcm ³	pH				Hydrolyse				Transposition			
	0,05 M	0,1 M	0,2 M	0,4 M	0,05 M	0,1 M	0,2 M	0,4 M	0,05 M	0,1 M	0,2 M	0,4 M
2		0,11	0,11			0,11	0,11	0,11				
3						0,18	0,18	0,18				
4	5,18	5,15	5,12	5,14								
5	4,48	4,05	3,83	3,49		0,27	0,32	0,29				
6	2,39	2,15	2,03	1,87	0,27	0,27	0,266	0,29	0	0	0	0
7,5	1,88	1,66	1,48	1,40	0,22	0,22	0,247	0,25	0,12	0,20	0,30	0,50
10	1,57	1,30	1,09	0,81	0,16	0,15	0,136	0,14	0,46	0,62	0,63	0,70
15	1,21	0,87	0,60	0,40	0,123	0,106			0,654	0,70		
20		0,65	0,40			0,10	0,103			0,70	0,60	
25	0,68	0,42	0,15		0,088	0,088	0,104	0,122	0,71	0,71	0,60	0,68
40							0,109				0,70	
50 N	0,40	0,20	0	< 0	0,096		0,109	0,158	0,718		0,68	
12,5.5 N								0,206				0,65
25.5 N	0	< 0			0,102	0,104	0,206	imp.	0,70	0,73	0,65	imp.
30.5 N							0,246	imp.			0,58	imp.
50.5 N	< 0				0,11	0,19	imp.		0,70	0,60	imp.	imp.

Ces résultats sont consignés sur la courbe ci-jointe.

Pour $M < 5$ cm³ N : les 4 courbes sont sensiblement confondues et le pH reste bien constant quel que soit la concentration. Il

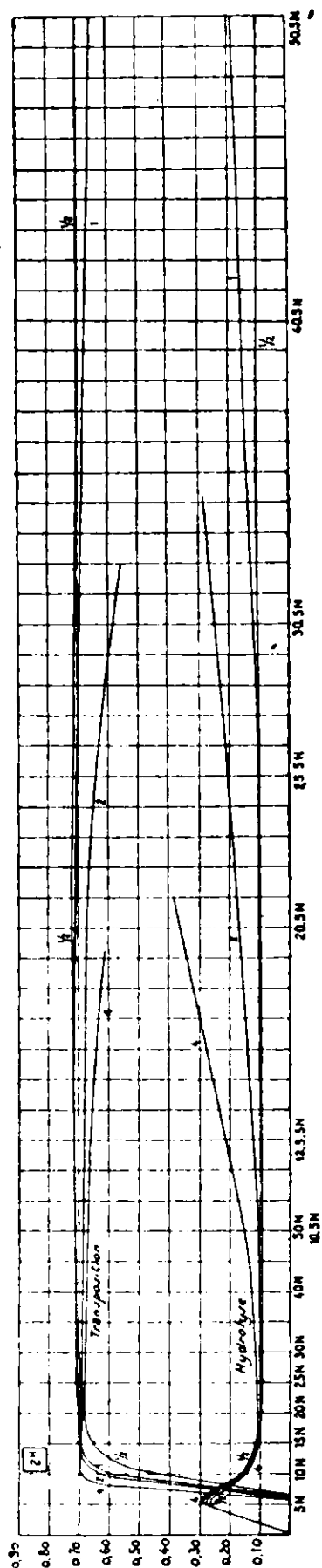
semble donc que l'ion $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$ n'ait pas d'action catalytique et

que l'hydrolyse soit le résultat de la décomposition spontanée de cet ion.

Pour 5 cm³ $< M$ cm³ < 20 cm³, les courbes correspondant aux solutions les plus concentrées sont légèrement décalées par rapport à celles correspondant aux solutions les plus diluées. Il semble cependant difficile de conclure de la faiblesse des écarts enregis-

trés à l'existence d'une action catalytique des ions $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$.

D'ailleurs, les résultats obtenus sont moins facilement comparables entre eux que dans le cas où $M < 5$ cm³ HClN, puisqu'ici le pH ne reste pas constant lorsque la concentration de la solution



change (superposition de l'équilibre II à l'équilibre I). Il y a donc tout à la fois variation de la concentration en ions H^+ et variation

de la concentration en ions $O = P \begin{matrix} \swarrow O^- \\ \searrow OH \\ \swarrow OR \end{matrix}$.

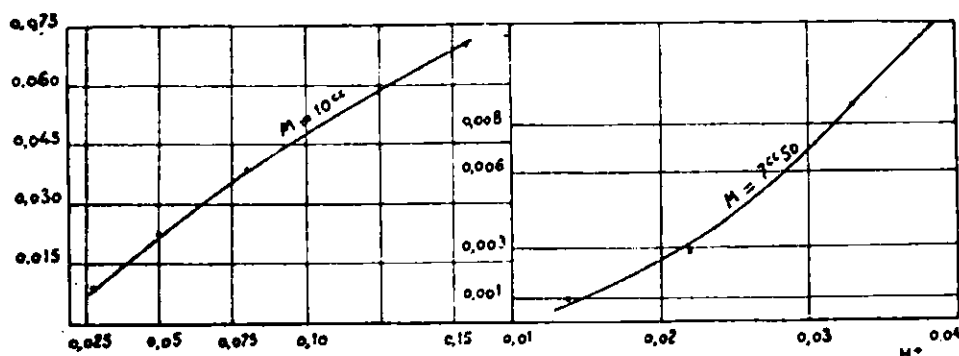
La variation de concentration en ions H^+ se traduit, comme toutes les expériences précédentes le laissaient prévoir, par une variation du taux de la transposition. Celui-ci ne reste pas en effet constant lorsque la concentration de la solution change. Quelques expériences effectuées sur un temps d'ébullition de 15 m (au lieu de 2 h) permettent de calculer les constantes de vitesse correspondantes :

M cm ³ HClN	Concent. N	η	x	K
7,5 cm ³	0,05	0,018	0,014	0,001082
	0,10	0,051	0,038	0,0030
	0,20	0,061	0,107	0,0087
	0,40	0,07	0,15	0,0126
10 cm ³	0,05	0,045	0,11	0,0060
	0,10	0,047	0,25	0,0226
	0,20	0,058	0,39	0,0360
	0,40	0,066	0,57	0,0710

Les courbes ci-jointes montrent que ces constantes sont bien sensiblement proportionnelles aux concentrations en ions H^+ qui sont respectivement :

M	7,50 cm ³				10 cm ³			
Concent.	0,05	0,10	0,20	0,40	0,05	0,10	0,20	0,40
pH	1,88	1,66	1,48	1,40	1,57	1,30	1,09	0,81
H ⁺	0,0132	0,022	0,033	0,04	0,027	0,05	0,081	0,155

L'action catalytique, exercée par les ions H^+ , sur la transposition reçoit donc une nouvelle confirmation de ces expériences.



Pour $M > 20$ cm³ HClN, le taux de l'hydrolyse double ou quadruple sensiblement lorsque la concentration de la solution double ou quadruple, ainsi que le met en évidence le calcul des coefficients angulaires des droites représentant l'hydrolyse en fonction de la concentration de l'acide présent :

Concentration	$\frac{dM}{dy}$ rapporté à $M = 1$ cm ³ HCl 5 N	$\frac{dy}{dy 0,10 M}$
0,05 M	0	
0,1 M	0,004	1
0,2 M	0,008	2
0,4 M	0,018	4,5

L'hydrolyse est bien dans cette zone sous la dépendance catalytique des ions H^+ puisqu'elle est proportionnelle à la concentration de l'acide et par conséquent à celle des ions H^+ . Des solutions composées de 1,53 de β glycérophosphate, additionnées soit de 12,50 cm³ HCl 5 N soit de 25 cm³ HCl 5 N, soit de 50 cm³ HCl 5 N, et qui correspondent à peu près toutes de ce fait à une solution d'acide HCl 5 N, ont d'ailleurs même taux d'hydrolyse ($\gamma = 0,20$).

Remarquons que cette action catalytique est beaucoup moins importante que celle exercée par les ions H^+ sur la transposition puisqu'elle ne devient appréciable que pour des concentrations en acide de l'ordre de HCl 5 N. Il suffit pour s'en rendre compte de calculer les constantes de vitesse correspondant aux taux d'hydrolyse obtenus :

Concentration	M	γ	c
0,1 M	25.5 N	0,109	0,00006
	50.5 N	0,19	0,000175
0,2 M	50 N	0,109	0,00006
	25.5 N	0,206	0,000192
	30.5 N	0,246	0,000235
0,4 M	50 N	0,158	0,00013
	12,5.5 N	0,206	0,000192

D'après ce tableau, les droites qui représenteraient ces constantes de vitesse auraient ainsi pour coefficients angulaires : pour 0,1 M, $\frac{d\gamma}{dM} = 0,000.006$, pour 0,2 M $\frac{d\gamma}{dM} = 0,000.017$ et pour 0,4 M $\frac{d\gamma}{dM} = 0,000.04$ avec $M = 1 \text{ cm}^3 \text{ HClN}$.

Ces valeurs prises en elles-mêmes n'ont aucune signification absolue puisqu'elles ont été calculées comme l'auraient été des constantes correspondant à l'hydrolyse de 1 mol de β glycérophosphate sans transposition et sans mélange d' α glycérophosphate, mais elles permettent au moins d'avoir un indice de comparaison entre les actions catalytiques exercées par les ions H^+ sur la transposition et sur l'hydrolyse. Là où, dans le premier cas, $\frac{d\gamma}{dM} = 0,0315$, dans le 2^e cas il n'est plus que de l'ordre de 0,000.006. C'est là ce qui explique que le maximum de stabilité présenté par les β glycérophosphates se situe dans une zone aussi acide.

II. *Relative à l'action des bases en général.* — On porte à l'ébullition pendant 2 h, dans une série de petits ballons, des mélanges composés de 1,53 g de β glycérophosphate de sodium, de M cm³ de HClN et de la quantité de mélange tampon acide oxalique et soude, de même p_H , nécessaire pour compléter le volume à 50 cm³. Au bout de ce temps on refroidit chaque ballon sous un courant d'eau, on complète à 100 cm³, puis on procède sur la liqueur aux dosages du P et à celui de l' α glycérophosphate.

On a de cette façon réalisé successivement les mélanges suivants :

— 1,53 g + 7,5 cm³ HClN ($p_H = 1,66$) complété successivement par :

31,50 acide oxalique N + 11 cm³ NaOHN
 15,75 acide oxalique N + 5,5 cm³ NaOHN + 21,25 eau dist.
 6,3 acide oxalique N + 2,2 cm³ NaOHN + 34 cm³ eau dist.
 3,15 acide oxalique N + 1,1 cm³ NaOHN + 38,25 cm³ eau dist.

— 1,53 + 10 cm³ HClN ($p_H = 1,30$) complété successivement par :

32 cm³ acide oxalique N + 6 cm³ NaOHN
 16 cm³ — + 4 cm³ NaOHN + 20 cm³ eau dist.
 6,4 — + 1,6 cm³ NaOHN + 32 cm³ eau dist.
 3,2 — + 0,8 cm³ NaOHN + 36 cm³ eau dist.

Si l'on admet que le premier mélange correspond à une concentration en mélange tampon de 1, les suivants correspondent respectivement à des concentrations de 1/2, 1/5 et 1/10.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous

Mcm ³	Concentration en mélange tampon									
	0		1/10		1/5		1/2		1	
	γ	p_H	γ	p_H	γ	p_H	γ	p_H	γ	p_H
7,50 cm ³	0,25	1,66	0,19	1,64	0,19	1,60	0,15	1,54	0,15	1,51
10 cm ³	0,15	1,30	0,13	1,28	0,13	1,24	0,12	1,22	0,10	1,20

Ces expériences sont peu démonstratives ; loin d'indiquer une action catalytique positive de la base COOH.COO⁻, elles semblent impliquer une action retardatrice de celle-ci. En fait, la légère diminution observée peut très bien être due à la faible diminution de p_H qui se produit lorsque la concentration du mélange tampon croît, ou au fait que, par suite de la présence de la solution tampon, le p_H ne varie pas pendant la durée de l'ébullition :

	p_H avant	p_H après
1,53 + 7,5 HCl N + eau	1,66	2,06
1,53 + 7,5 HCl N + tampon	1,62	1,60
1,53 + 10 cm ³ HClN + eau	1,30	1,66
1,53 + 10 cm ³ HClN + tampon	1,28	1,28

La base COOH-COO⁻ ne semble donc pas exercer plus d'action catalytique sur l'hydrolyse des β -glycérophosphates que n'en exercent les ions $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$, ce qui confirme l'hypothèse d'une décomposition spontanée de ceux-ci,

L'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol provient donc à la fois de la décomposition spontanée de l'ion

$O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$ et de l'action catalytique exercée par les ions H^+ sur

l'hydrolyse de la fonction ester-O.R. La première de ces actions intervient seule pour $p_H > 0,40$ env. ron ; l'hydrolyse passe par un

maximum comme le taux des ions $O = P \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagup \\ OH \\ \diagdown \\ OR \end{smallmatrix}$ eux-mêmes. Lors-

que le p_H devient plus petit que 0,40, les ions H^+ interviennent et l'hydrolyse croît à nouveau.

Les variations de stabilité du méthylphosphate de sodium s'expliquent de la même façon par la décomposition spontanée des ions

$O=P\begin{matrix} \swarrow O^- \\ \searrow OH \\ \swarrow OCH_3 \end{matrix}$ à laquelle vient se superposer l'action catalytique

exercée par les ions H^+ sur l'hydrolyse de la fonction ester- $O-CH_3$ dès que le p_H est suffisamment faible.

Quant à la transposition des monoesters orthophosphoriques du glycérol, elle est sous la dépendance directe de la concentration en ions H^+ puisque sa constante de vitesse est sensiblement proportionnelle à $[H^+]$.

Dans le cas où l'acide utilisé est l'acide acétique, acide faible, les courbes des taux d'hydrolyse et de transposition en fonction du p_H ont montré que la diminution de vitesse de l'hydrolyse et l'apparition de la transposition se produisent pour des p_H beaucoup moins acides que dans le cas où l'acide utilisé est l'acide chlorhydrique, acide fort (voir courbe p. 40). Il semble que ce fait, au premier abord inattendu, puisse s'expliquer par la présence en solution de très grandes quantités de molécules CH_3COOH susceptibles d'exercer elles-mêmes sur les deux réactions une action catalytique propre, en tant que molécules acides. On sait en effet que, dans les conceptions nouvelles, alors qu'on admet dans une solution d'acide fort la présence d'un seul et même acide, l'ion hydroxonium $[H_3O]^+$, susceptible d'abandonner un proton $[H^+]$, on pense qu'il existe dans les solutions d'acide faible deux acides, l'ion hydroxonium $[H_3O]^+$ et l'acide non dissocié, tous deux capables d'émettre un proton $[H^+]$, avec des facilités différentes. C'est de cette façon qu'ont déjà pu être expliquées un certain nombre de catalyses exercées par des acides faibles, telles par exemple que la catalyse de la réaction de l'iode sur l'acétone (32).

CONCLUSIONS.

La quatrième partie de ce travail recherche les causes des variations de stabilité des monoesters orthophosphoriques du glycérol, mises en évidence au cours des précédentes parties.

L'étude de l'hydrolyse du méthylphosphate de sodium révèle que la diminution de vitesse de l'hydrolyse, constatée au-delà du premier maximum, n'a pas pour cause la substitution progressive du phénomène de transposition au phénomène d'hydrolyse, puisque le méthylphosphate de sodium qui n'est pas susceptible de se transposer, présente, lui aussi, un maximum de vitesse d'hydrolyse pour un p_H très voisin.

En réalité, ainsi que le démontre l'étude des équilibres ioniques qui se succèdent en solution, l'hydrolyse provient de la décomposi-

tion spontanée des ions $O=P\begin{matrix} \swarrow O^- \\ \searrow OH \\ \swarrow OR \end{matrix}$. Elle passe donc par un maxi-

mum aux environs de p_H 3, comme le taux de ces ions eux-mêmes

qui diminue progressivement au delà de ce p_H par suite de la superposition au premier équilibre :

$$\frac{\left[\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{O}^- \\ \text{OR} \end{array} \right] \times [\text{H}^+]}{\left[\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array} \right]} = 10^{-6,84}$$

de l'équilibre :

$$\frac{\left[\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array} \right] \times [\text{H}^+]}{\left[\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array} \right]} = 10^{-1,37}$$

C'est à la présence en solution de molécules d'un acide moyennement fort, tel qu'est l'acide glycérophosphorique, qu'est due l'apparition, à ce moment, de la transposition dont la première partie de ce travail a montré qu'elle était proportionnelle à la force de l'acide utilisé et par conséquent sous la dépendance catalytique des ions $[\text{H}^+]$.

Si l'acidité croît encore, l'action catalytique exercée par les ions $[\text{H}^+]$ sur l'hydrolyse de la fonction ester $-\text{O}-\text{R}$ intervient et l'hydrolyse, au lieu de continuer à décroître comme le taux des ions

$\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array}$, se remet à croître lentement, d'où le minimum de vitesse observé. Cette action catalytique est d'ailleurs très faible ($\frac{dy}{dM} = 0,000.006$ dans le cas de l'hydrolyse alors qu'il est de 0,0315 dans celui de la transposition), ce qui explique que ce minimum se situe dans une zone aussi acide.

Remarquons qu'il ne semble pas s'agir ici, comme dans le cas de la mutarotation du glucose par exemple, d'une catalyse acido-

basique. L'ion $\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{OH} \\ \text{OR} \end{array}$ est bien une base au sens de Brønsted

puisque'il est susceptible de fixer un proton, mais le mécanisme de son action est très différent d'une action catalytique puisque c'est sa décomposition spontanée qui entraîne l'hydrolyse. De même, les ions $\text{CO}_2\text{H}-\text{COO}^-$ ne paraissent pas exercer d'action sur celle-ci.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN, *Traité de Chimie Organique*, tome VI. Triols et Dérivés par R. DELABY, p. 482-493.
- (2) LEVÈNE et RAYMOND, *J. biol. Chem.*, 1934, 107, 75-83.
- (3) O. BAILLY et J. GAUMÉ, *C. R.*, 1934, 198, 2258.

- (4) O. BAILLY et J. GAUMÉ, *C. R.*, 1934, 199, 793.
- (5) COBI et COBI, *J. biol. Chem.*, 1938, 124, 543-555.
- (6) O. MEYERHOFF et W. KIRSSLING, *Biochem. Z.*, 1935, 276, 239-253.
- (7) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1938, 20, 1100.
- (8) V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN, *Traité de Chimie Organique*, tome II. Transposition intramoléculaire de Kirmann, p. 810.
- (9) O. BAILLY, *Ann. Chim. Phys.*, 1916, 6, 276.
- (10) FLURY et Z. SUTU, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1716.
- (11) P. KARRER et H. SALOMON *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 12.
- (12) O. MEYERHOFF et K. LOHMANN, *Biochem. Z.*, 1934, 271, 89.
- (13) W. KIRSSLING, *Biochem. Z.*, 1938, 298, 421.
- (14) P. FLURY et R. PARIS, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 13, 470.
- (15) MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 53, 683.
- (16) P. FLURY et J. LANGE, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 196, 313 et 409.
- (17) P. FLURY et R. PARIS, *C. R.*, 1933, 196, 1416.
- (18) O. BAILLY, *Ann. Chim. Phys.*, 1916, 6, 109-113.
- (19) A. THAYERS, « Leçons de chimie », t. 1, p. 127-128.
- (20) J. N. BRÖNSTED, « Acid and Basic Catalysis », *Chem. Reviews*, 1928, 5, 231-271.
- (21) P. KARRER et H. SALOMON, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 3.
- (22) O. BAILLY et J. GAUMÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 365.
- (23) O. BAILLY, *Ann. Chim. Phys.*, 1916, 6, 269.
- (24) J. MISSON, *Chem. Z.*, 1908, 32, 633.
- (25) W. W. MURRAY et S. E. R. ASHLEY, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1938, 10, 4.
- (26) O. BAILLY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1919, 25, 248.
- (27) KIRSSLING, *Biochem. Z.*, 1934, 273, 103-108.
- (28) IMBIEHT et BELUGOU, *C. R.*, 1897, 125, 1040.
- (29) BENTHLOT et LOUGUINE, 1875.
- (30) BRÖNSTED et GUGENHEIM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2554.
- (31) LOWRY et SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2539.
- (32) MOELWYN-HUGHES, *Kinetics of reactions in solution* Oxford Clarendon, Press, 1933, p. 236.

N° 41. — Recherches spectrophotométriques sur l'iodure d'amidon ; par M. Augustin BOUTARIC et Mme Suzanne ANGLADE-THÉVENET.

(17.9.1941.)

Les auteurs ont déterminé, par une méthode spectrophotométrique, dans la région lumineuse du spectre, la courbe d'absorption des solutions d'iodure d'amidon et étudié les modifications qu'éprouve cette courbe lorsque varient les concentrations des divers réactifs (amidon, iode et IK) mis en présence pour obtenir l'iodure d'amidon. Ces solutions n'obéissent qu'assez grossièrement à la loi de Beer. Cependant, les valeurs de la densité optique, relatives à la longueur d'onde pour laquelle la courbe d'absorption présente un maximum ont permis d'étudier le mécanisme par lequel s'effectue la fixation de l'iode sur l'amidon et de rattacher cette fixation à un processus d'adsorption obéissant à la loi de Langmuir-Perrin. Cette adsorption ne se présente d'ailleurs pas comme un phénomène simple et se produit progressivement, sa durée étant de l'ordre de 15 minutes.

Objet des recherches. — La coloration bleue que l'iode donne avec l'amidon a fait l'objet de nombreuses recherches, surtout d'ordre qualitatif. On a signalé depuis longtemps que la présence d'iodure de potassium, et plus généralement d'ions I^- , entraîne d'abord une accentuation de la coloration bleue, la teinte virant ensuite au violet et au rouge si la concentration dépasse une certaine limite.

Angelescu et Mirescu (1) ont étudié le phénomène avec le colorimètre Duboscq à l'aide duquel ils déterminaient un nombre leur permettant d'apprécier l'intensité de la couleur. Ils ont conclu de leurs recherches que l'intensité de couleur croît en fonction de la concentration en iodure de potassium suivant une loi exponentielle, analogue à celle de l'adsorption. Ils ont également constaté que, pour une concentration déterminée en iode et iodure de potassium, l'intensité de couleur est à peu près indépendante de la concentration en amidon et qu'au contraire, lorsque les concentrations restent constantes pour l'iodure et l'amidon, l'intensité de couleur augmente presque proportionnellement à la concentration de l'iode. D'après les mêmes auteurs, l'intensité de couleur pourrait être considérée comme une mesure indirecte de l'adsorption de l'iode sur l'amidon, en sorte que le rôle de l'iodure de potassium consisterait à transformer l'iode en triiodure plus facilement adsorbable que l'iode libre qui augmenterait ainsi la quantité d'iode adsorbée sur l'amidon. Enfin, les mêmes auteurs se basent sur le fait que la courbe relative à la variation de l'intensité de couleur a une forme qui rappelle celle d'une courbe d'adsorption pour en conclure que l'iode se fixe sur l'amidon par un processus d'adsorption.

Il nous a semblé qu'il pouvait être intéressant de reprendre l'étude du phénomène par une méthode à la fois plus précise et susceptible en même temps de fournir des résultats d'une interprétation plus aisée que ceux obtenus au moyen du colorimètre. Nous avons été ainsi amené à entreprendre des expériences analogues à celles de Angelescu et Mirescu en utilisant le spectrophotomètre de Jobin et Yvon pour établir la courbe d'absorption spectrale de l'iodure d'amidon.

Les expériences ont été faites en dissolvant l'iode dans une solution d'iodure de potassium et mélangeant à volumes égaux la solution ainsi obtenue avec une solution d'amidon soluble. L'amidon soluble utilisée provenait des Établissements Merck et fournissait à froid des solutions aqueuses parfaitement limpides ne laissant pas le moindre dépôt. Les solutions colorées obtenues par le mélange des solutions de $IK + I$ et d'amidon étaient elles-mêmes parfaitement claires.

Spectre d'absorption des solutions d'iodure d'amidon. — A l'aide du spectrophotomètre de Jobin et Yvon, nous avons déterminé les densités optiques des solutions d'iodure d'amidon dans toute l'étendue du spectre visible. Quelles que soient les proportions d'iode, d'iodure de potassium et d'amidon, les courbes ont sensi-

(1) ANGELESCU et MIRESCU, *Journal de Chimie physique*, 1928, **25**, 237.

blement la même allure. Pour des longueurs d'onde croissantes à partir de 0,4, la densité optique va d'abord en augmentant, passe par un maximum pour une radiation dont la longueur d'onde, voisine de 550 m μ , varie suivant la composition de la solution, puis décroît à nouveau régulièrement jusqu'à l'extrémité rouge du spectre.

Afin de préciser l'influence de la composition de la solution sur sa couleur, nous avons procédé à des séries de mesures en faisant varier séparément un seul des constituants du mélange.

Le tableau I donne les densités optiques pour diverses longueurs d'onde relatives à des teneurs c_i en iode exprimées en mg pour 100 cm³ dans des mélanges renfermant 16 mg de IK et 50 mg d'amidon pour 100 cm³.

TABLEAU I.

Densités optiques de solutions contenant 16 mg de IK et 50 mg d'amidon pour 100 cm³.

λ	C (iode) en mg 0/0				
	5,4	3,6	2,7	1,8	0,9
430	1,74	1,295	0,91	0,61	0,306
450	1,80	1,315	1,23	0,85	0,306
480	2,12	1,59	1,38	0,96	0,373
500	2,58	2,015	1,455	1,105	0,462
520	3,09	2,475	1,89	1,40	0,609
560	3,722	3,16	2,585	1,955	0,99
600	3,11	2,70	2,23	1,99	1,05
640	2,45	2,185	1,79	1,72	0,96
680	2,095	1,985	1,475	1,35	0,785
700	1,98	1,91	1,25	1,08	0,67

Les résultats ont été représentés graphiquement sur la figure 1. L'accroissement de la concentration en iode détermine une augmentation de la densité optique pour toutes les longueurs

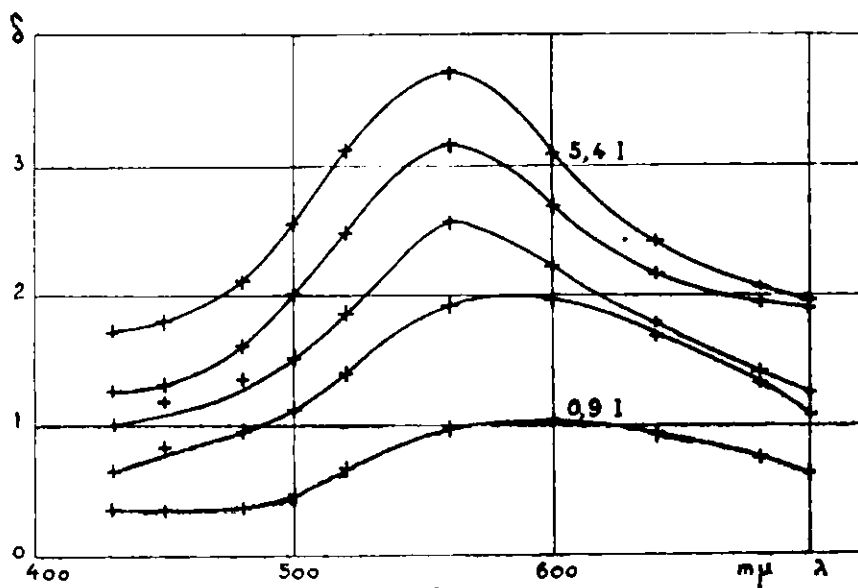


Fig. 1

d'onde. Il entraîne en même temps un léger déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption vers le rouge.

Le tableau II donne les densités optiques relatives à des teneurs c en amidon exprimées en mg pour 100 cm³, dans des mélanges renfermant 80 mg de IK et 1 mg, 8 d'iode pour 100 cm³.

TABLEAU II.

Densités optiques de solutions contenant 80 mg de IK et 1 mg, 8 de i pour 100 cm³.

λ	C (amidon) en mg 0/0							
	500	300	50	40	30	20	10	5
430	0,65	0,665	0,595	0,49	0,55	0,42	0,326	0,234
450	0,93	0,85	0,81	0,715	0,695	0,60	0,302	0,234
480	0,93	0,86	0,82	0,76	0,75	0,66	0,351	0,249
500	1,095	1,035	0,995	0,91	0,905	0,78	0,424	0,273
520	1,41	1,32	1,25	1,11	1,10	0,95	0,510	0,31
560	1,995	1,93	1,79	1,585	1,44	1,125	0,632	0,343
600	2,040	2,05	1,815	1,620	1,40	1,08	0,556	0,312
640	1,75	1,75	1,54	1,36	1,145	0,88	0,438	0,25
680	1,34	1,30	1,17	1,015	0,845	0,64	0,334	0,177
700	1,17	1,12	0,99	0,86	0,705	0,55	0,288	0,158

L'accroissement de la teneur en amidon entraîne d'abord un accroissement de la densité optique pour toutes les longueurs d'onde, mais au fur et à mesure qu'augmente la teneur en amidon, l'accroissement de densité optique devient de moins en moins sensible, et les courbes d'absorption tendent vers une même courbe limite.

Le tableau III se rapporte à des variations de la teneur en IK en g pour 100 cm³ dans des mélanges renfermant 1 mg, 8 d'iode et 50 mg d'amidon pour 100 cm³.

TABLEAU III.

Densités optiques de solutions contenant 1 mg, 8 d'iode et 50 mg d'amidon pour 100 cm³.

λ	C (IK) en g 0/0						
	5	3	2	1	0,516	0,08	0,016
430	"	"	0,995	0,905	0,71	0,61	0,52
450	1,205	1,17	1,185	1,05	0,84	0,85	0,76
480	1,43	1,29	1,30	1,19	0,95	0,96	0,855
500	1,48	1,421	1,46	1,350	1,141	1,105	1,005
520	1,54	1,589	1,70	1,441	1,44	1,40	1,23
540	1,55	1,665	1,82	1,851	1,695	1,72	1,55
560	1,45	1,52	1,81	1,88	1,781	1,955	1,735
580	1,350	1,521	1,72	1,83	1,76	2,00	1,84
600	1,175	1,33	1,53	1,655	1,63	1,99	1,83
640	0,78	0,945	1,15	1,27	1,24	1,72	1,59
680	0,42	0,57	0,74	0,83	0,875	1,35	1,26
700	0,30	0,42	0,61	0,715	0,74	1,08	1,06

A mesure que croît la teneur en IK, la longueur d'onde λ_M relative à la densité optique maximum va en diminuant. Il en

est de même de cette densité optique maximum δ_m en sorte que la coloration vire au violet.

Loi de Beer. — Il était intéressant de rechercher si les solutions d'iodure d'amidon obéissent à la loi de Beer.

Ayant préparé une solution renfermant 0,5 g d'amidon, 1 g de IK et 3,6 mg d'iode pour 100 cm³, nous avons étudié comment varie la densité optique pour diverses longueurs d'onde : 1° lorsqu'on dilue la solution initiale avec une solution de IK de même concentration (1 pour 100 cm³); 2° lorsqu'on la dilue avec de l'eau distillée. Les mesures ont été faites sur 8 longueurs d'onde réparties dans toute l'étendue du spectre. Toutes ces mesures ayant fourni des résultats comparables, nous rapporterons seulement ici les nombres relatifs à trois d'entre elles : 680 m μ , 560 m μ , 480 m μ .

La première colonne du tableau IV indique le degré v de dilution (volume obtenu après dilution de 1 cm³ du mélange initial); les autres colonnes donnent pour les longueurs d'onde précédentes les densités optiques δ et le produit $v\delta$ qui devrait garder une valeur invariable si la loi de Beer se vérifiait.

TABLEAU IV.

Dilutions dans une solution de IK à 1 %.

v	480		560		680	
	δ	$v\delta$	δ	$v\delta$	δ	$v\delta$
1	2,86	2,86	4,37	4,37	1,63	1,63
2	1,225	2,45	2,09	4,18	0,68	1,36
5	0,405	2,05	0,785	3,92	0,285	1,43
10	0,286	2,86	0,47	4,70	0,152	1,52
20	0,135	2,65	0,23	4,60	0,079	1,58

TABLEAU V.

Dilutions dans l'eau.

v	480		560		680	
	δ	$v\delta$	δ	$v\delta$	δ	$v\delta$
1	2,86	2,86	4,37	4,37	1,63	1,63
2	1,175	2,35	2,19	4,38	0,76	1,56
5	0,405	2,03	0,915	4,58	0,315	1,58
10	0,223	2,23	0,442	4,42	0,18	1,80
20	0,095	1,91	0,199	3,98	0,082	1,64

Les résultats consignés dans les tableaux IV et V montrent que les solutions d'iodure d'amidon ne peuvent être considérées comme obéissant à la loi de Beer, ce qui paraît assez naturel, étant donnée la structure complexe de ces solutions; cependant, pour des mesures relatives à des longueurs d'onde voisines de celle pour laquelle la densité optique est maximum, les variations du produit $v\delta$ sont peu importantes et, dans les limites des dilutions

utilisées, on peut admettre que la loi de Beer est approximativement vérifiée.

Adsorption de l'iode sur l'amidon. — Les mesures faites peuvent être utilisées en vue d'obtenir quelques précisions sur le mécanisme de fixation de l'iode sur l'amidon. Certains auteurs ont pensé qu'il y avait formation d'un composé défini souvent désigné sous le nom d'iodure d'amidon. D'autres, et notamment Lottermoser (1), Angelescu et Mirescu, ont attribué cette fixation à un processus d'adsorption, mais en se basant sur des mesures d'une interprétation parfois assez délicate. Les déterminations de densité optique auxquelles nous avons procédé nous permettent de résoudre cette question d'une manière plus simple.

Ayant préparé un mélange de concentration $2c_1$ en iode, et de concentration $2c_2$ en IK, on le diluait à volumes égaux avec une solution dont la concentration $2c$ en amidon croissait de 0 jusqu'à une certaine limite. On obtenait ainsi des mélanges dont les concentrations c_1 et c_2 en iode et IK étaient constantes et dont la teneur c en amidon variait progressivement. Ayant mesuré les densités optiques de ces mélanges pour 10 longueurs d'onde réparties le long du spectre, on pouvait tracer les courbes représentant, pour chaque teneur en amidon, la variation de δ en fonction de λ .

Ainsi que nous l'avons indiqué antérieurement, les ordonnées relatives aux diverses longueurs d'onde augmentent d'abord rapidement en fonction de la concentration c en amidon, puis de plus en plus lentement et finissent par atteindre une certaine courbe limite. La longueur d'onde λ_M relative au maximum ayant une valeur sensiblement invariable, nous avons fait porter les comparaisons sur les densités optiques δ relatives à cette longueur d'onde. La courbe représentant δ en fonction de c s'élève d'abord rapidement, puis s'incline de plus en plus vers l'axe des abscisses et finit par atteindre une ordonnée limite après laquelle elle se confond avec une droite parallèle à l'axe des abscisses (fig. 2). Une telle courbe a l'allure d'une courbe d'adsorption, mais cette constatation, analogue à celle faite par Angelescu et Mirescu, n'apporte aucune précision sur la nature du processus de fixation de l'iode sur l'amidon. On peut cependant envisager le problème de la manière suivante : Si l'on admet que la coloration observée tient à la fixation de l'iode sur les particules (micelles ou molécules) d'amidon, la densité optique limite Δ sera obtenue lorsque tout l'iode aura été fixé sur l'amidon. La densité optique des solutions d'iode en présence de IK étant négligeable pour λ_M , la densité optique δ relative à une certaine concentration c en amidon peut être considérée comme proportionnelle à la diminution de concentration de l'iode due à la fixation, la différence $\Delta - \delta$ étant proportionnelle à la concentration x de l'iode non fixé sur l'amidon. Ainsi à un même coefficient constant près, les concentrations de l'iode sur l'amidon et de l'iode non fixé présent

(1) LOTTERMOSER, *Zeitschr. F. Elektrochemie*, 1921, 27, 196. — LOTTERMOSER et OTT, *Koll. Zeitschrift*, 1930, 51, 138.

dans la solution pourraient être représentées respectivement par $y = \frac{\delta}{a}$ et $x = \Delta - \delta$. Si le processus d'adsorption obéissait à la loi

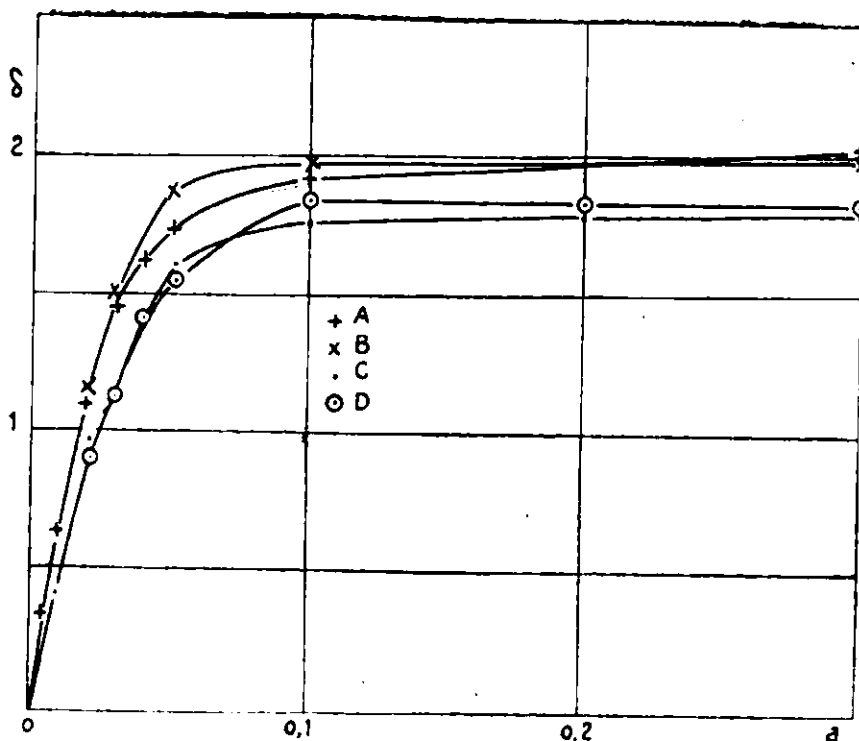


Fig. 2

de Freundlich, $\log y$ devrait varier linéairement en fonction de $\log x$. Les graphiques représentant $\log y$ en fonction de $\log x$ ne peuvent être confondus avec des droites. Cependant, ainsi que l'un de nous l'a signalé antérieurement (1), la formule de Freundlich ne saurait être considérée, ainsi qu'on l'admet trop généralement, comme la formule type d'adsorption. Dans le cas envisagé où se trouvent en présence dans la solution de grosses molécules d'amidon et des ions I^- , ou des molécules complexes I^*K , il semble plus naturel d'admettre que la fixation de l'iode sur l'amidon doit obéir à une sorte de loi d'action des masses qui se traduit par une formule d'adsorption du type de celle indiquée par Langmuir sur les gaz et étendue par Jean Perrin aux solutions.

S'il en est ainsi, en représentant les valeurs de $\frac{1}{y}$ en fonction de $\frac{1}{x}$, les points doivent se placer sur une même droite. C'est effectivement ce que nous avons constaté à partir des mesures auxquelles nous avons procédé.

Les diverses séries d'expériences ont porté sur des teneurs différentes de IK , afin de préciser le rôle possible joué par ce sel sur le phénomène d'adsorption : dans les mélanges étudiés, l'iode avait la même concentration 1,8 mg pour 100 cm³, IK des concen-

(1) A. BOUTARIC, *Journal de Chimie physique*, 1938, **35**, 158.

trations de 0,08, 1, 2,5 et 5 g pour 100 cm³ et l'amidon des concentrations variables a . Les valeurs de δ sont relatives au maximum d'absorption obtenu pour $\lambda = 560$ m μ . Les tableaux VI, VII, VIII, IX résument les résultats des mesures.

TABLEAU VI.

0,08 g de IK pour 100 cm³ (A).

a	δ	$\frac{1}{x} = \frac{1}{\Delta - \delta}$	$\frac{1}{y} = \frac{a}{\delta}$
0,5	2,04	—	0,24
0,3	2,05	—	0,14
0,1	1,92	8,33	0,052
0,05	1,74	3,33	0,028
0,04	1,62	2,38	0,024
0,03	1,46	1,72	0,020
0,02	1,12	1,08	0,017
0,01	0,63	0,70	0,015
0,005	0,34	0,58	0,014

TABLEAU VII.

1 g de IK pour 100 cm³ (B).

a	δ	$\frac{1}{x} = \frac{1}{\Delta - \delta}$	$\frac{1}{y} = \frac{a}{\delta}$
0,5	2,00	—	—
0,3	2,00	—	—
0,1	1,96	25	0,051
0,05	1,88	8,33	0,026
0,03	1,49	1,96	0,020
0,02	1,13	1,14	0,017
0,01	0,62	0,72	0,016

TABLEAU VIII.

2,5 g de IK pour 100 cm³ (C).

a	δ	$\frac{1}{x} = \frac{1}{\Delta - \delta}$	$\frac{1}{y} = \frac{a}{\delta}$
0,5	1,82	—	—
0,3	1,80	50	0,16
0,2	1,80	50	0,11
0,1	1,76	16,6	0,056
0,05	1,61	4,76	0,031
0,03	1,20	1,61	0,025
0,02	0,98	1,19	0,020
0,01	0,42	0,71	0,023

TABLEAU IX.

5 g de IK pour 100 cm³ (D).

a	δ	$\frac{1}{x} = \frac{1}{\Delta - \delta}$	$\frac{1}{y} = \frac{a}{\delta}$
0,5	1,84	—	—
0,2	1,84	—	—
0,1	1,84	—	0,05
0,05	1,55	3,44	0,032
0,04	1,42	2,38	0,028
0,03	1,12	1,38	0,026
0,02	0,91	1,07	0,021

En représentant les valeurs de $\frac{a}{\delta}$ en fonction de $\frac{1}{\Delta - \delta}$, on constate que les points obtenus se placent très sensiblement sur une droite pour chaque série de mesures (fig. 3), d'où il résulte que la

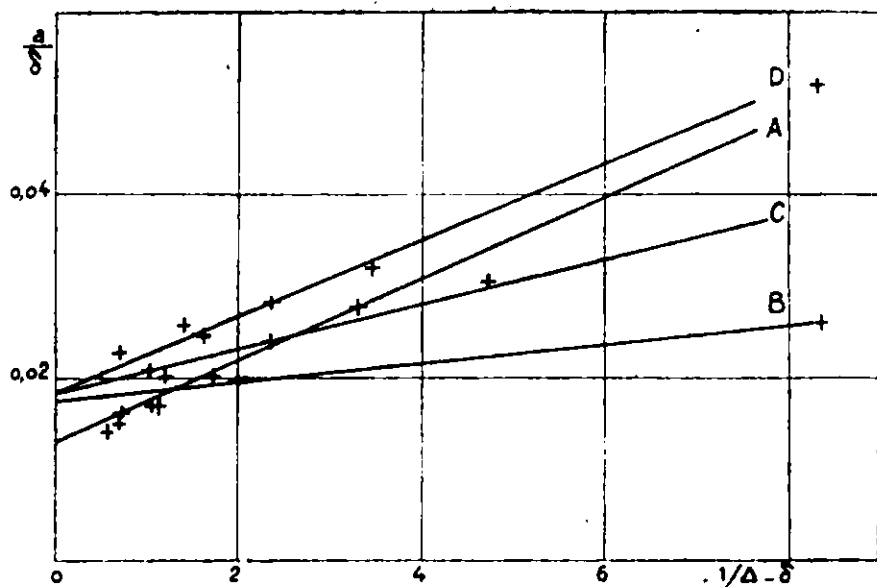


Fig 3

fixation de l'iode sur l'amidon peut être considérée comme un processus d'adsorption obéissant à la formule de Langmuir-Perrin de la forme :

$$(I) \quad s = \frac{k c x}{1 + k x}$$

où x représenterait la concentration en iode de la solution, s la concentration de l'iode sur l'amidon, c la concentration en molécules actives des particules d'amidon et k une sorte de coefficient d'affinité entre l'iode dissous et ces molécules actives. De la relation (I), on tire :

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{c} + \frac{1}{k c x}$$

L'ordonnée à l'origine A de la droite représentant $\frac{1}{s}$ en fonction de $\frac{1}{x}$ fournit la valeur de $\frac{1}{c}$, tandis que le coefficient angulaire B de cette droite est égal à $\frac{1}{k c}$; les quotients $\frac{A}{B}$ donnent les valeurs de k . Voici pour les diverses concentrations en IK utilisées dans nos mesures les valeurs de A, de B et du quotient $k = \frac{A}{B}$ exprimées en unités relatives.

TABLEAU X.

Conc. en IK	A	B	$k = \frac{A}{B}$
0,06	0,013	0,0042	8,1
1	0,017	0,001	17
2,5	0,018	0,0021	8,5
5	0,018	0,0046	8,9

Les valeurs de A sont très sensiblement les mêmes pour les diverses séries de mesures, ce qui paraît assez naturel étant donné que A représente l'inverse de la concentration en molécules actives sur les granules d'amidon. Quant aux valeurs de k , elles vont d'abord en augmentant avec la concentration en IK, passent par un maximum et diminuent ensuite, ce qui permet peut-être de préciser le rôle joué par l'iodure de potassium sur l'affinité de l'iode pour l'amidon.

Lottermoser, dans ses recherches sur l'iodure d'amidon, a déterminé la concentration en iode libre dans la solution d'iodure d'amidon en agitant cette solution avec du tétrachlorure de carbone. Un dosage direct fournissait la concentration en iode dans le tétrachlorure de carbone et on en déduisait la concentration en iode de la phase aqueuse d'après la valeur du coefficient de partage de l'iode entre une solution aqueuse de IK et le tétrachlorure de carbone. Les concentrations y en iode fixé sur l'amidon et x en iode libre dans la solution, obtenues par Lottermoser, obéissent, ainsi que cet auteur l'a signalé, à la formule de Freundlich; nous avons constaté qu'elles n'obéissent pas à la formule de Langmuir-Perrin. On peut se demander si l'agitation de la solution d'iodure d'amidon avec le tétrachlorure de carbone, qui a pour effet d'éliminer une partie de l'iode libre, ne modifie pas l'équilibre entre cet iode libre et l'amidon.

Vitesse de fixation de l'iode sur l'amidon. — La remarque qui précède paraît d'autant plus justifiée que la fixation de l'iode sur l'amidon n'est pas un phénomène instantané, ainsi que Lottermoser lui-même l'a signalé, mais se produit progressivement. C'est ce qu'il est facile de constater en mesurant au spectrophotomètre les valeurs des densités optiques en fonction du temps après le mélange de la solution aqueuse d'amidon et de la solution d'iode dans l'eau en présence de IK; la mesure était faite pour la longueur d'onde $\lambda = 540 \text{ m}\mu$ qui correspond au maximum d'absorption. Le tableau XI donne les valeurs de δ pour des mélanges qui renfermaient pour 100 cm^3 0,72 mg d'iode et 2,5 g de IK, les teneurs en amidon étant 10 et 20 mg.

TABLEAU XI.

Variations de la densité optique en fonction du temps.

t	δ ($a = 10 \text{ mg}$)	δ ($a = 20 \text{ mg}$)
1 min.	1,41	2,26
5 —	1,425	2,31
10 —	1,43	2,37
15 —	1,455	2,38
20 —	1,46	2,39
30 —	1,45	2,39

On voit que la densité optique va en augmentant en fonction du temps, ce qui indique que la concentration en iode libre diminue dans la solution, l'équilibre paraissant atteint au bout d'environ 15 minutes. Cependant, même à l'obscurité, la densité optique décroît ensuite quoique très lentement en fonction du temps, la diminution devenant nettement perceptible au bout de 24 heures. Toutes les déterminations rapportées dans ce travail ont été faites peu après le mélange des solutions réagissantes, afin d'éliminer la cause d'erreur pouvant tenir aux modifications qu'éprouve la solution d'iodure d'amidon en fonction du temps.

Influence de l'alcool sur la fixation de l'iode par l'amidon. — La composition du milieu dans lequel l'iode est dissous peut influencer les conditions de sa fixation sur l'amidon. Nous avons déjà constaté qu'un accroissement de la concentration en IK, qui augmente la solubilité de l'iode, se traduit par une diminution de la densité optique maximum et produit un déplacement de ce maximum vers les courtes longueurs d'onde. On peut également augmenter la solubilité de l'iode par addition d'alcool éthylique. Nous avons repris quelques mesures à partir d'une solution d'amidon à 1 % et de solutions aqueuses d'iode en présence de IK (12 mg d'iode et 2 g de IK pour 100 cm³) auxquelles on ajoutait des quantités variables d'alcool. A 5 cm³ de la solution d'amidon, on ajoutait 3 cm³ de la solution d'iode et :

2 cm³ d'eau, ou 0,5 cm³ alcool + 1,5 cm³ eau ou 1 cm³ alcool + 1 cm³ eau ou 2 cm³ alcool.

Tous les mélanges étudiés renfermaient pour 100 cm³ : 0,5 g d'amidon, 1,8 mg d'iode et 0,6 g d'iodure de potassium. Ils contenaient en outre une quantité variable (n cm³) d'alcool. Le tableau XII donne les densités optiques des mélanges ainsi réalisés pour diverses longueurs d'onde.

TABLEAU XII.

n (0/0 alcool)	$\lambda m\mu$					
	480	500	520	540	560	600
0	1,085	1,40	1,705	1,95	2,03	1,71
5	1,105	1,39	1,64	1,77	1,77	1,425
10	1,065	1,32	1,445	1,465	1,41	1,055
20	1,185	1,26	1,225	1,20	1,16	0,89

A mesure que croît la teneur en alcool, on voit que la densité optique maximum va en diminuant en même temps que la longueur d'onde relative au maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde.

Ainsi l'addition de IK ou d'alcool au milieu solvant, qui augmente le pouvoir solvant de ce milieu, c'est-à-dire son affinité pour l'iode, entraîne une diminution de la quantité d'iode fixée par l'amidon.

L'addition de glycérine sous des concentrations identiques à celles de l'alcool détermine une diminution comparable de la densité optique avec cette différence cependant que la longueur

d'onde correspondant au maximum de densité optique n'éprouve que des variations à peu près insensibles. D'autre part, la glycérine intervient sur la vitesse du phénomène. Dans le cas général, la densité optique relative à une longueur d'onde déterminée atteint une valeur limite qu'elle conserve plusieurs heures et décroît ensuite lentement; en présence de glycérine, cette diminution commence à se produire beaucoup plus vite après que la valeur limite a été atteinte, ce qui indiquerait une diminution dans la durée de stabilité du produit.

Conclusion. — Les mesures rapportées dans ce travail fournissent la courbe d'absorption des solutions d'iodure d'amidon et mettent en évidence les modifications de cette courbe produites par des variations des concentrations des divers réactifs mis en présence pour obtenir l'iodure d'amidon. Elles ont permis d'étudier le mécanisme par lequel s'effectue la fixation de l'iode sur l'amidon et de rattacher cette fixation à un processus d'adsorption obéissant à la loi de Langmuir-Perrin. Cependant, l'adsorption ne se présente pas comme un phénomène simple; elle se produit progressivement, mais semble terminée au bout d'un temps relativement court de l'ordre de 15 minutes.

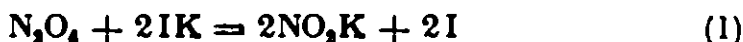
Faculté des Sciences de Dijon.
Laboratoire de Chimie-Physique.

N° 42. — Action de l'azotyle sur les solutions d'iodure de potassium. — Etude des réactions intermédiaires. Influence du mode opératoire et de la présence de gaz étrangers; par Maurice DODE.

(15.10.1941.)

Le présent travail a pour objet l'étude des réactions qui interviennent dans le processus de l'absorption de l'azotyle par les solutions d'iodure de potassium. Les résultats obtenus mettent en relief le rôle joué par les phénomènes d'hydrolyse en phase gazeuse et par la formation intermédiaire d'anhydride azoteux; ils permettent d'interpréter l'ensemble des faits d'apparence anormale qui avaient été observés au cours des études antérieures. L'importance relative des réactions secondaires dépend essentiellement du mode opératoire et en particulier de la vitesse avec laquelle on réalise l'absorption de l'azotyle; la formation intermédiaire d'anhydride azoteux se manifeste d'autant plus que l'absorption est plus rapide; l'hydrolyse en phase gazeuse joue au contraire un rôle prédominant lorsque l'absorption est lente.

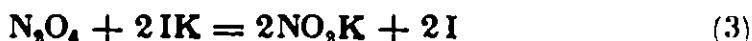
Nous avons vu précédemment (1) que le résultat final de l'action de l'azotyle N_2O_4 sur les solutions d'iodure de potassium peut toujours être représenté par le système des deux équations :



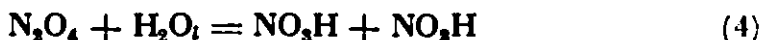
l'importance relative de chacune de ces deux réactions dépendant des conditions expérimentales.

A priori, on peut Imaginer que l'état final résulte de la coexistence de deux réactions fondamentales :

I. D'une part, une action directe de l'azotyle sur l'iodure dissous :



II. D'autre part, une action sur l'eau de la solution :



l'acide azoteux ainsi formé réagissant à son tour sur l'iodure avec dégagement de nitrosyle :



Étant donné l'extrême rapidité de l'action initiale de l'azotyle sur la solution d'iodure, il est vraisemblable que les réactions (3) et (4) ont seules lieu lors du premier contact de l'azotyle avec la solution, mais le dégagement de nitrosyle provoque un ralentissement considérable de l'absorption et le phénomène se complique aussitôt.

La complexité des réactions se manifeste d'ailleurs par un certain nombre de faits que je me bornerai à rappeler :

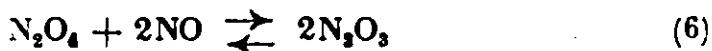
1° Impossibilité d'obtenir dans des conditions données, une valeur bien définie pour le coefficient de partage de l'azotyle entre les réactions (1) et (2).

2° Invariance de ce coefficient de partage lorsque la concentration de la solution d'iodure de potassium passe de 35 à 60 0/0.

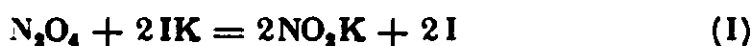
3° Influence importante de la température sur ce coefficient entre 0 et 40° alors que celle-ci est sans action entre — 20 et 0°.

L'explication de ces faits doit être recherchée dans des réactions secondaires qui participent au phénomène. Examinons ce qu'elles peuvent être.

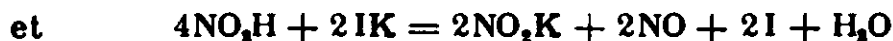
En tout premier lieu, on sait que l'azotyle réagit sur le nitrosyle avec une vitesse si considérable que bien souvent les mélanges de ces deux composés se comportent exclusivement comme de l'anhydride azoteux, malgré la concentration relativement faible que possède cet anhydride dans le système en équilibre :



On doit donc s'attendre à ce que l'anhydride azoteux serve d'intermédiaire dans l'absorption d'une partie du peroxyde d'azote. Cette intervention est en effet tout à fait compatible avec les deux équations représentant le phénomène total :



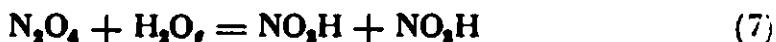
car l'hydratation de l'anhydride azoteux, suivie de l'action sur l'iodure de potassium de l'acide azoteux ainsi formé :



régénère la totalité du nitrosyle utilisé dans la réaction (6) et libère en outre un atome d'iode par atome d'azote fixé à l'état de nitrite de potassium.

Cette formation intermédiaire d'anhydride azoteux aurait pour effet d'augmenter l'importance relative de la réaction (1) (formation de nitrites).

Par ailleurs, le nitrosyle qui se dégage étant humide, on doit également s'attendre à ce qu'une partie de l'azotyle s'hydrolyse en phase gazeuse :



A l'inverse de la précédente, cette réaction provoquerait une augmentation de la teneur en nitrates. Il en serait de même de la décomposition spontanée de l'acide azoteux formé suivant (7), ou par hydratation de son anhydride (6).

Nous voyons donc que parmi les différentes réactions secondaires susceptibles de prendre naissance, certaines ont pour effet, d'augmenter la proportion de nitrate formé, tandis que d'autres, au contraire, élèvent la teneur en nitrites; toutes ces réactions ayant en outre lieu en phase gazeuse, soit dans la bulle gazeuse elle-même, lorsqu'on opère par barbotage, soit dans l'espace qui surmonte la solution, et étant de ce fait d'un contrôle difficile, on conçoit qu'il ne soit pas possible de définir de façon rigoureuse ce que seront pour une concentration donnée de la solution absorbante les proportions d'azotyle réagissant respectivement suivant les réactions globales (1) et (2).

La quantité de nitrosyle formé augmentant avec la dilution, de même d'ailleurs que la tension de la vapeur d'eau, on conçoit de plus que le coefficient de répartition de l'azotyle entre ces deux réactions soit d'autant moins constant que la solution est plus diluée; de même la tension de vapeur d'eau des solutions très riches en iodure de potassium étant très faible à 0° et en dessous, on comprend enfin que la proportion d'azotyle hydrolysé au cours de son action sur de telles solutions puisse être pratiquement la même à - 20° qu'à 0° alors que l'hydrolyse augmente très vite entre + 20° et + 40°.

L'intervention de la réaction (6) permet en outre de comprendre comment il peut se faire que la proportion de peroxyde d'azote apparemment hydrolysé demeure à peu près constante lorsque la

concentration de la solution d'iodure passe de 35 à 60 0/0. La quantité de nitrosyle libéré décroît en effet à mesure que la proportion d'azotyle hydrolysé devient plus petite, ce qui entraîne une diminution de l'importance de la réaction (6) :



La quantité d'azotyle réagissant réellement à l'état d'azotyle augmente donc à mesure que diminue l'hydrolyse de ce corps. On conçoit dès lors qu'il puisse y avoir compensation entre ces deux phénomènes et que la proportion d'azotyle hydrolysé demeure à peu près constante quand la concentration de la solution devient élevée.

Le présent travail a pour but de rechercher quel rôle est effectivement joué par chacune des différentes réactions ainsi invoquées pour rendre compte des faits observés.

L'état final du système étant seul accessible à l'analyse, il n'est malheureusement possible d'effectuer cette étude que par des méthodes indirectes, en cherchant comment évolue la composition finale de ce système lorsque l'on fait varier des facteurs susceptibles de modifier l'importance relative des différentes réactions incriminées. Pour cela nous nous sommes adressés à l'influence exercée par la présence d'oxygène, de nitrosyle ou d'un gaz inerte, sur la proportion de nitrates formés en définitive. L'étude du rôle joué par de tels facteurs présentait en effet l'intérêt de fournir en même temps des renseignements d'ordres généraux sur la façon dont réagissent sur les solutions d'iodure les mélanges de peroxyde d'azote et d'oxygène ou de nitrosyle désignés communément sous le nom de « vapeurs nitreuses ».

Disons de suite que les résultats obtenus justifient pleinement les interprétations proposées. En particulier, ils mettent en relief le rôle fondamental joué par les phénomènes d'hydrolyse en phase gazeuse, lesquels masquent le plus souvent les autres réactions secondaires. La formation intermédiaire d'anhydride azoteux n'intervient de façon efficace que si l'on utilise des solutions concentrées en iodure, et encore est-il nécessaire que l'absorption de l'azotyle soit effectuée rapidement.

Action des vapeurs nitreuses sur les solutions d'iodure de potassium

L'étude de l'action des vapeurs nitreuses sur les solutions d'iodure de potassium serait difficile à réaliser en opérant par barbotage car la composition du gaz varie d'un absorbeur au suivant sans qu'il soit pratiquement possible de définir ces compositions successives. On se souvient en outre, qu'il est difficile d'obtenir dans ces conditions une absorption intégrale de l'azotyle mis en œuvre (1). C'est pourquoi tous les essais ont été effectués en vase clos. Je me suis servi pour cela de l'appareil représenté fig. I et qui permet par une manœuvre convenable du robinet B₂, de réaliser à une échelle commode des phénomènes

analogues à ceux qui ont lieu dans une bulle gazeuse traversant un absorbeur.

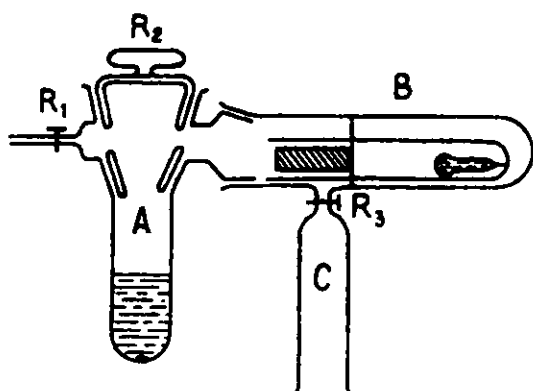


Fig. 1

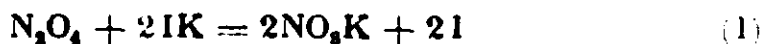
Action de l'azotyle sur les solutions d'iodure de potassium, en présence d'un gaz étranger.

Le robinet R_3 doit être à voie très large.

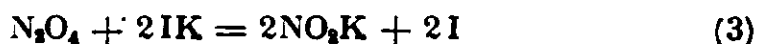
Après avoir placé dans l'appareil la solution d'iodure et l'ampoule d'azotyle, on fait le vide puis on ferme R_1 et R_2 . Par l'intermédiaire de la cloche C on introduit en B le gaz en présence duquel on veut opérer, puis on brise l'ampoule et par déplacement du marteau de verre, on rend homogène le mélange des deux gaz. On plonge alors l'appareil dans un bain d'eau à la température choisie. Il n'y a plus qu'à manœuvrer le robinet de R_3 comme on le désire. Si l'on veut réaliser une absorption très rapide, le milieu restant aussi homogène que possible, on ouvre brusquement R_2 tout en agitant énergiquement, afin de mélanger intimement le gaz et la solution. Si l'on désire au contraire laisser le gaz diffuser lentement vers la solution, on se contente d'ouvrir R_2 très légèrement. Mais il faut dans tous les cas agiter la solution. La réaction terminée, il ne reste plus qu'à déterminer la quantité de nitrate formé. On l'obtient indirectement, soit par mesure du volume de nitrosyle dégagé, soit par dosage des nitrites formés. Afin de s'assurer que la réaction a bien été complète, il est bon de déterminer également la quantité d'iode libéré.

Nous examinerons tout d'abord les mélanges d'azotyle et d'oxygène ou d'azote, ce qui nous fournira des renseignements sur les phénomènes d'hydrolyse en phase gazeuse; nous étudierons ensuite les mélanges d'azotyle et de nitrosyle, ce qui nous permettra de préciser le rôle joué par la formation intermédiaire d'anhydride azoteux.

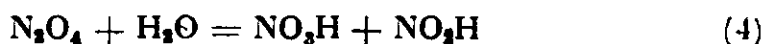
1° *Mélange d'azotyle et d'oxygène.* — Si l'on admet que les deux réactions globales qui rendent compte de l'absorption de l'azotyle en absence d'oxygène :



résultent exclusivement de l'action directe d'une partie de l'azotyle sur l'iodure dissous :



et de l'hydrolyse du reste de l'azotyle au contact de l'eau :



il est possible de calculer une limite inférieure et une limite supérieure pour la quantité de nitrate qui se formera en présence d'oxygène. Si la quantité de ce sel n'est pas comprise entre ces deux limites, nous aurons alors le droit d'en conclure, indépendamment de toute interprétation, que d'autres réactions interviennent dans l'absorption de l'azotyle. Calculons donc les deux limites en question.

Au contact de l'oxygène, le nitrosyle dégagé suivant (5) s'oxydera évidemment au fur et à mesure de sa formation en donnant naissance soit à de l'anhydride ou à de l'acide azoteux, soit à du peroxyde d'azote et il est certain que dans le premier cas la quantité de nitrate formée sera la même qu'en absence d'oxygène.

Dans le second cas, le nitrosyle oxydé en peroxyde d'azote devant se comporter exactement comme l'azotyle initial, il est facile de calculer la quantité 0/0 d'azotyle (S) qui sera finalement transformé en nitrate.

En désignant par α la masse d'azotyle hydrolysé pour cent en l'absence d'oxygène, la masse de peroxyde d'azote transformé en nitrosyle, de même que celle transformée en nitrate étant alors

de $\frac{\alpha}{2}$ on obtient :

$$S = \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2} \times \frac{\alpha}{200} + \left(\frac{\alpha}{2} \times \frac{\alpha}{200} \right) \frac{\alpha}{200} + \dots$$

soit :

$$S = \frac{100\alpha}{200 - \alpha} \quad (8)$$

Par conséquent, si aucune réaction autre que les réactions (3) (4) et (5) n'intervient dans l'absorption de l'azotyle, la proportion de peroxyde d'azote transformé en nitrate en présence d'oxygène sera certainement inférieure à la limite S définie ci-dessus.

Il faut d'ailleurs remarquer que l'azotyle régénéré agira sur une solution plus diluée que la solution initiale, donc avec formation d'une plus grande proportion de nitrates. Il faudra par conséquent effectuer le calcul de la limite supérieure S en utilisant la valeur de α correspondant à la concentration finale.

Au surplus, comme α n'est pas connu à plus de 15 0/0 près, la quantité S ne pourra être considérée en toute rigueur comme une limite supérieure que si les valeurs moyennes de α rassemblées dans le tableau (I) ont été majorées de 15 0/0 avant d'effectuer les calculs.

TABLEAU I.

Action de l'azotyle sur les solutions d'iodure de potassium.

Concentration de la solution (IK 0/0 de la solution)	80 (sat.)	50	40	30	20	10	5	1	0,5
Proportion pour cent de l'azotyle hydrolysé (α).....	14	14,5	16	20	28	42	54	73	85

Résultats.

Quel que soit le mode opératoire adopté, la quantité de nitrate formé en présence d'oxygène est toujours supérieure à la valeur S calculée précédemment. Ce fait est une preuve indirecte de l'existence de réactions intermédiaires. Nous allons voir que les résultats obtenus mettent en relief le rôle important joué par les phénomènes d'hydrolyse en phase gazeuse.

Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité de nitrates formés est d'autant plus importante :

1° Que le volume de la phase gazeuse est plus grand ou, ce qui revient au même, que la quantité de solution employée est plus petite;

2° Que la proportion d'oxygène introduite est plus grande;

3° Que la réaction est conduite plus lentement (diffusion lente de l'azotyle vers la solution).

Lorsque toutes ces conditions se trouvent réunies, la proportion de nitrate formé peut atteindre des valeurs extrêmement élevées, comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau II :

TABLEAU II.

Proportion 0/0 d'azotyle donnant naissance à du nitrate de potassium par action sur l'iodure de potassium en solution aqueuse, en présence d'un gros excès d'oxygène (2 à 3 fois la quantité nécessaire à la formation exclusive de nitrate). Durée de l'absorption : de 1/2 heure (solution à 50 0/0) à 1 heure (solution à 5 0/0).

Concentration finale de la solution (IK 0/0 de la solution)	Azotyle 0/0 transformé en nitrate	
	Calculé (S) (*)	Trouvé
50	9,1	28,2 — 15,6 — 21,3
42	10,2	19,0 — 27,3
31	13,8	22,0 — 31,4
20	19	27,3 — 38,2
10	32	43,5 — 44,5
5	45	60,0 — 66,5

(*) Compte tenu de l'erreur possible de 15 0/0 sur α .

Ces résultats ne sont explicables qu'en admettant une intervention très importante de l'hydrolyse en phase gazeuse. Si l'on admettait en effet que la totalité des nitrates formés provienne uniquement de l'hydrolyse de l'azotyle au contact de la solution d'iodure, azotyle initial et azotyle régénéré compris, il serait

possible de calculer le coefficient d'hydrolyse vrai. De (8) on tire en effet :

$$\alpha = \frac{200 S}{100 + S}$$

soit, pour les solutions saturées :

$$\alpha = \frac{200 \times 28,2}{128,2} = 44 \text{ 0/0.}$$

Désignant alors par β la masse 0/0 du peroxyde d'azote qui, en absence d'oxygène, réagit effectivement à l'état d'azotyle, le produit $\frac{\alpha\beta}{100}$ doit être égal au coefficient d'hydrolyse apparent déterminé précédemment, soit 14 0/0. D'où

$$\beta = \frac{14 \times 100}{44} = 32 \text{ 0/0.}$$

Or, vu la très grande vitesse avec laquelle le peroxyde d'azote pur réagit sur la solution d'iodure lors du premier contact, moment auquel il n'y a pas de nitrosyle, il est inadmissible que la proportion d'azotyle réagissant directement sur la solution ne soit pas supérieure à cette dernière valeur.

De plus, si Peligot (2) a montré il y a fort longtemps que l'union du nitrosyle et de l'oxygène secs donne uniquement naissance à du peroxyde d'azote, Wohlar (9) d'une part, Berthelot (4) d'autre part, ont insisté sur le fait qu'en présence d'eau l'oxydation du nitrosyle fournit presque exclusivement de l'acide azoteux. En conséquence, on devait s'attendre à ce que le nitrosyle dégagé au sein d'une solution assez diluée d'iodure de potassium, à 5 0/0 par exemple, ne donne pratiquement naissance qu'à des nitrites, ce qui revient à dire que la proportion de nitrate formé devrait alors être inférieure à la quantité calculée. Ce qui n'est pas.

Ces essais montrent donc que le rôle joué par l'oxygène consiste surtout en un ralentissement de la diffusion de l'azotyle; tout gaz étranger doit par suite avoir une action analogue. Et effectivement, les résultats ne sont pas sensiblement modifiés lorsque l'on remplace l'oxygène par de l'azote, à cela près naturellement, que le nitrosyle formé demeure alors à l'état libre.

Comme nous l'avons déjà dit, cette hydrolyse en phase gazeuse est d'autant plus importante que l'absorption de l'azotyle dure plus longtemps; on pouvait se demander si elle jouerait encore un rôle appréciable dans le cas où l'on effectuerait la réaction aussi rapidement que possible, c'est-à-dire en ouvrant brusquement le robinet R_2 tout en agitant énergiquement la solution, celle-ci se répandant dans la totalité de l'appareil.

Les résultats rassemblés dans le tableau III montrent que, même dans ces conditions, l'hydrolyse en phase gazeuse n'est pas négligeable: la présence d'un gaz étranger augmente toujours la

proportion d'azotyle qui s'hydrolyse. On peut en conclure qu'il faut perdre tout espoir de pouvoir effectuer l'analyse d'un mélange d'oxydes de l'azote et d'air au moyen de l'iodure de potassium. Les conditions d'absorption réalisées dans les essais en question sont en effet les meilleures possibles et, en particulier, elles sont bien supérieures à celles que l'on peut obtenir dans un barboteur.

TABLEAU III.

Hydrolyse du peroxyde d'azote par action sur les solutions d'iodure de potassium, en présence ou non d'oxygène ou d'azote (absorption rapide).

Concentration finale de la solution (IK 0/0 de solution)	Proportion de peroxyde hydrolysé		Azotyle 0/0 transformé en nitrate en présence d'oxygène	
	En l'absence de tout gaz étranger α_1	En présence d'azote α_2	Calculé d'après l'hydrolyse en présence d'azote $S = \frac{100 \alpha_1}{200 - \alpha_2} (^{\circ})$	Trouvé
55	16,1; 17; 16,3	20,2; 19,5; 21	11,7	14,8; 14,2
45	17,5; 16,3	19,7; 22,2	12,6	15,1; 14,5
35	18,6; 19,2	20,8; 21,8	12,4	13,9; 15,2

(*) En prenant pour α_2 la valeur la plus élevée de la série.

Si les essais précédents mettent en lumière le rôle important joué par les phénomènes d'hydrolyse en phase gazeuse, ils ne permettent pas, par contre, de se prononcer sur l'importance de la formation intermédiaire d'anhydride azoteux. Certes, la quantité de nitrate formée en présence d'oxygène est bien un peu supérieure à celle que l'on calcule à partir de la proportion d'azotyle hydrolysé en présence d'une même proportion d'azote, mais les écarts sont trop faibles pour que l'on puisse en tenir compte.

Nous allons voir que l'étude de l'action des mélanges de peroxyde d'azote et de nitrosyle sur les solutions d'iodure de potassium va nous permettre de préciser ce dernier point.

2° *Mélanges d'azotyle et de nitrosyle.* — Si le nitrosyle intervient d'une façon sensible dans l'absorption du peroxyde d'azote par les solutions d'iodure de potassium :



il est évident que l'introduction préalable de nitrosyle aura pour effet d'augmenter l'importance de la réaction (6) et en conséquence de diminuer la proportion de peroxyde d'azote hydrolysé. L'influence du nitrosyle est donc de sens contraire à celle de l'hydrolyse en phase gazeuse.

Il sera par suite possible de conclure à l'intervention de la réaction (6) dans le mécanisme de l'absorption de l'azotyle dès qu'un petit nombre d'expériences, effectuées en présence de nitrosyle, auront fourni pour la proportion d'azotyle hydrolysé des valeurs nettement inférieures à celles que l'on obtient en

opérant, toutes choses égales d'ailleurs, avec de l'azotyle pur.

Les expériences ont été conduites de la même façon qu'en présence d'azote, en utilisant l'appareil déjà décrit fig. I. La quantité d'azotyle hydrolysé était déduite du volume de nitrosyle dégagé, lui-même obtenu par différence entre le volume total du nitrosyle extrait une fois la réaction terminée et le volume introduit au début.

Comme on pouvait s'y attendre, en raison de l'importance des phénomènes d'hydrolyse en phase gazeuse, les résultats dépendent davantage du mode opératoire que de la composition du mélange nitrosyle-azotyle employé.

Lorsque l'on effectue la réaction lentement, en laissant le mélange de peroxyde d'azote et de nitrosyle diffuser jusqu'à la solution d'iodure, la quantité de nitrate finalement formé est toujours très importante, et bien souvent du même ordre de grandeur qu'en présence d'oxygène ou d'azote; la proportion de nitrosyle présent est alors d'ordre secondaire, et l'on peut dépasser de beaucoup celle qui correspond à la composition globale N_2O_3 , sans observer de diminution de la quantité de nitrate formé. Ces résultats confirment l'existence d'une hydrolyse importante soit de l'azotyle, soit de l'anhydride azoteux, au contact de la vapeur d'eau émise par la solution, hydrolyse suivie de la décomposition spontanée de l'acide azoteux :



Il suffit par contre de diminuer la durée de l'expérience pour faire baisser la proportion de l'azotyle hydrolysé.

Pour un mode opératoire donné, la proportion minima d'azotyle hydrolysé dépend de la quantité relative de nitrosyle introduit et de la concentration de la solution d'iodure; avec l'appareil utilisé dans ces essais (fig. I), la réaction étant effectuée aussi rapidement que possible et avec des solutions riches en iodure en potassium, ce minimum est de l'ordre de 1 à 2 0/0 et il est atteint lorsque la quantité de nitrosyle employée est voisine de 2 molécules de NO par molécule d'azotyle N_2O_4 .

A titre de contrôle, j'ai effectué l'analyse de quelques-unes des solutions correspondantes à ces minima, pour des mélanges initiaux de composition globale N_2O_3 . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV; nous y indiquons pour comparaison, la valeur α de la proportion d'azotyle hydrolysé dans les mêmes conditions, mais en partant d'azotyle pur.

Ces résultats ne laissent aucun doute quant à l'intervention du nitrosyle dans le processus d'absorption du peroxyde d'azote par les solutions d'iodure de potassium. Non seulement en effet la quantité d'azotyle hydrolysé peut être à peu près nulle lorsqu'on utilise des solutions très riches en iodure (essais 1, 2 et 3), mais l'introduction préalable de nitrosyle peut, dans des conditions expérimentales favorables, abaisser de façon considérable la proportion de l'azotyle hydrolysé au contact d'une solution d'iodure de potassium relativement diluée (essai 4).

TABLEAU IV.

Proportion 0/0 d'azotyle hydrolysé par action sur les solutions d'iodure de potassium en présence de nitrosyle (absorption rapide).

N° de l'essai	Concentrat. de la solution (g IK 0/0 de solution)		Masse de peroxyde d'azote		Volume du nitrosyle		Volume de nitrosyle provenant de l'hydrolyse $V = V_2 - V_1$	Volume de nitrosyle du dosage des nitrites (cm ³ -0-760 sec)	Cm ³ d'acide N/10 neutra- lisés par l'NH ₃ du dosage des nitrates	Proportion 0/0 de peroxyde hydrolysé.				
										En partant du mélange N ₂ O ₅				
										D'après le dosage des nitrites $\beta = 100 - 0,2054 \frac{W}{a}$				
			a	V_1	V_2			W	n					
1	60	0,1365		66,5	66,9	0,4	65,5	0,4	1,5	1	2,7	14		
2	60	0,1540		75,0	76,2	1,2	73,5	—	2,1	3	—	14		
3	40	0,1238		60,5	61,2	0,7	58,6	—	2,9	2	—	16		
4	20	0,1404		68,5	72,3	3,8	60,5	1,9	11,6	11	12,4	28		

Nous voyons cependant que cette formation intermédiaire d'anhydride azoteux ne joue de rôle important que si l'absorption complète de l'azotyle est rapide; dès que la durée de l'expérience se prolonge, les phénomènes d'hydrolyse en phase gazeuse deviennent prépondérants et la quantité de nitrate formé augmente. Il ne faudrait pas en conclure qu'il ne se forme plus d'anhydride ou d'acide azoteux dans ces conditions; mais l'acide azoteux étant un composé instable, se détruisant spontanément en nitrosyle et acide azotique, la formation de nitrite, par action de l'acide azoteux sur l'iodure, ne peut avoir lieu que si cet acide azoteux est rapidement absorbé.

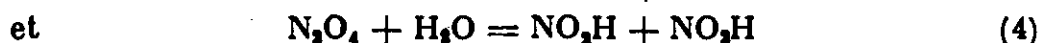
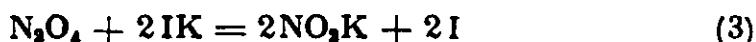
Pour nous résumer, nous voyons que les réactions secondaires invoquées pour rendre compte des phénomènes observés, jouent effectivement un rôle important dans le processus de l'absorption de l'azotyle par les solutions d'iodure de potassium.

L'importance relative de ces réactions intermédiaires dépend essentiellement du mode opératoire et en particulier de la vitesse avec laquelle on réalise l'absorption complète de l'azotyle. La réaction (6) (formation d'anhydride azoteux) se manifeste d'autant plus que l'absorption est plus rapide; l'hydrolyse en phase gazeuse, (réaction [7]), joue au contraire un rôle prédominant lorsque l'absorption est lente.

Les phénomènes restent les mêmes lorsque l'on part de mélanges soit d'azotyle et d'oxygène ou d'air, soit d'azotyle et de nitrosyle, à cela près que la présence d'un gaz étranger ralentit la diffusion de l'azotyle vers la solution et augmente de ce fait l'importance des phénomènes d'hydrolyse de l'azotyle et de décomposition de l'acide azoteux en phase gazeuse. Les résultats auxquels on aboutit alors quand on cherche à définir l'importance relative des deux équations globales (1) et (2) en fonction du mode opéra-

toire sont de ce fait encore moins constants que lorsque l'on part d'azotyle pur.

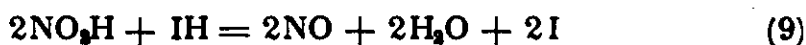
On voit en outre que, même dans ce dernier cas, l'analyse de la solution finalement obtenue ne renseigne que de façon très imparfaite sur l'importance relative des deux réactions primaires :



Lorsque l'on utilise des solutions diluées en iodure, cette importance relative nous échappe même complètement, le dégagement de nitrosyle étant alors très important.

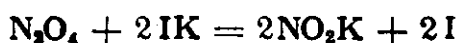
On pouvait espérer arriver à préciser ce dernier point en faisant réagir l'azotyle sur des solutions alcalines d'iodure de potassium, de façon à neutraliser les acides azotiques et azoteux formés par hydrolyse de l'azotyle au contact de la solution. En fait, les choses sont plus compliquées qu'elles ne le paraissent au premier abord, et l'étude de cette question fera l'objet d'un prochain mémoire.

Avant de terminer, il nous reste à dire quelques mots en passant sur le mécanisme suivant lequel l'acide azoteux joue le rôle de catalyseur d'oxydation de l'iodure de potassium. Lombard (5) a montré que la catalyse s'explique par la répétition des deux réactions :

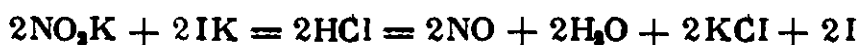


réactions qui jouent certainement un rôle prépondérant dans le mécanisme de la catalyse, surtout lorsque le volume de la solution d'iodure est important vis-à-vis de l'espace libre qui la surmonte et de la masse des oxydes de l'azote présents.

Mais si la quantité de solution est faible, et surtout si celle-ci est concentrée, il faut s'attendre à ce qu'une partie du nitrosyle dégagé suivant (9) s'oxyde en donnant du peroxyde d'azote; le mécanisme de l'oxydation de l'acide iodhydrique sera dans ce cas différent. Une partie de l'azotyle réagissant directement sur l'iodure de potassium :



et le nitrite ainsi formé remettant immédiatement le nitrosyle en circulation :



un nouveau cycle pourra en effet prendre naissance. Il faut d'ailleurs remarquer qu'une partie seulement de l'azotyle réagissant directement sur l'iodure, l'autre s'hydrolysant avec formation de nitrate, la quantité d'azote actif ira en diminuant et que le

rôle catalytique du nitrite sera en conséquence limité. Mais du fait de l'action directe de l'azotyle sur l'iodure de potassium dissous, la quantité d'iode susceptible d'être libérée sera de beaucoup supérieure à celle que l'on calcule en admettant que tout l'azotyle s'hydrolyse, ainsi qu'on le croyait autrefois, et cela d'autant plus que les cycles comportant le passage à l'état d'azotyle libèrent deux fois plus d'iode que ceux où l'oxydation du nitrosyle ne donne que de l'acide azoteux.

Nous voyons ainsi combien l'oxydation de l'acide iodhydrique par les oxydes d'azote au contact de l'air est un phénomène complexe, et l'on s'explique pourquoi il est à peu près impossible d'obtenir deux fois de suite des résultats identiques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) DODÉ, *Ann. Chim.* (11), 1938, 9, 88.
- (2) PELIGOT, *Ann. Chim.* (3), 1841, 2, 62.
- (3) WOHLARD *Liebig. Ann.*, 1879, 198, 334.
- (4) BERTHELOT, *Ann. Chim.* (5), 1875, 6, 193.
- (5) LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 81, 161.

N° 43. — Action de l'azotyle sur les solutions alcalines d'iodure de potassium; par Maurice DODE.

(15.10.1941.)

Il résulte de cette étude que le peroxyde d'azote réagit sur les solutions aqueuses avec une vitesse si considérable que, même quand on agite énergiquement la solution, la diffusion des produits dissous, ions ou molécules, est trop lente pour que l'homogénéité du milieu puisse être assurée. En particulier, l'action de l'azotyle sur les solutions alcalines s'accompagne toujours d'acidifications locales et temporaires auxquelles, tout au moins à notre avis, on n'a pas attaché suffisamment d'importance. Il résulte de ces acidifications locales que l'on observe généralement un certain nombre de réactions qui, en principe, ne devraient pas avoir lieu dans les conditions où l'on opère : il s'agit alors de réactions catalysées par les ions H^+ et qui ne rétrogradent pas lorsque le milieu redevient alcalin, telles par exemple que la décomposition spontanée de l'acide azoteux et que l'action de ce même acide sur les ions d'iode I^- .

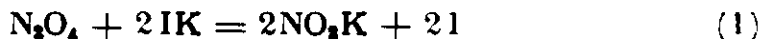
En particulier, c'est à des acidifications locales, se produisant au sein même de la solution alcaline, qu'est dû le nitrosyle qui prend naissance lors de l'action de l'azotyle sur les solutions de potasse et c'est sans doute simplement parce que l'acide azoteux est un acide faible que dans les mêmes conditions l'anhydride azoteux s'absorbe généralement complètement.

En outre, le dégagement de nitrosyle qui accompagne l'hydrolyse de l'azotyle par les solutions de potasse rend le phénomène plus complexe qu'on ne l'imagine au premier abord; le nitrosyle s'unit en effet avec l'azotyle n'ayant pas encore réagi, en donnant naissance à de l'anhydride azoteux, lequel sert ainsi

d'intermédiaire dans l'absorption d'une partie de l'azotyle; quand on conduit la réaction lentement, ce second phénomène masque même complètement le premier et l'absorption de l'azotyle devient intégrale. Ce fait permet de comprendre pourquoi, toutes choses égales d'ailleurs, l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle fournit toujours beaucoup plus de nitrosyle que celle de l'azotyle.

Les phénomènes restent les mêmes lorsque l'on utilise des solutions alcalines d'iodure de potassium, à cela près qu'une partie de l'azotyle réagit directement sur l'iodure avec formation de nitrite et d'iode libre. Toutefois, l'absorption de l'azotyle par les solutions mixtes d'iodure et de potasse est extrêmement rapide, et elle est, en outre, presque toujours intégrale, contrairement à ce qui se passe avec des solutions de potasse seule ou d'iodure neutre, et c'est là un fait très curieux : l'action de l'azotyle sur les solutions alcalines ne donnant naissance à du nitrosyle que par suite d'acidifications locales, on aurait pu s'attendre à une absorption plus lente et moins complète que par emploi de solutions de potasse seule. Mais en réalité, le dégagement de nitrosyle étant plus important, il en est de même de la formation intermédiaire d'anhydride azoteux, si bien qu'une partie importante de l'azotyle réagit sur la solution à l'état d'anhydride azoteux, lequel s'absorbe rapidement et intégralement.

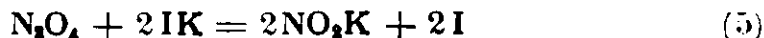
Nous avons montré précédemment que si le résultat final de l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium peut toujours être représenté par le système des deux équations :



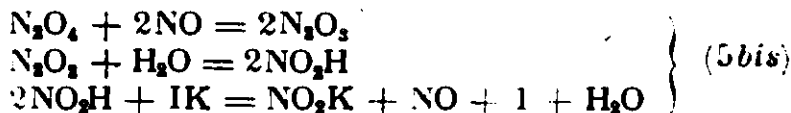
la seconde étant une conséquence directe de l'hydrolyse de l'azotyle au contact de l'eau de la solution (*), les réactions qui participent à l'absorption de l'azotyle sont en réalité beaucoup plus complexes (I).

En particulier, nous avons fait voir que les nitrites présents dans la solution finale ont une double origine. Ils proviennent en effet :

1° De l'action directe de l'azotyle sur l'iodure dissous :



2° De la formation intermédiaire d'anhydride azoteux par union du nitrosyle provenant de l'hydrolyse avec l'azotyle n'ayant pas encore réagi :



(*) $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2\text{H}$ (3)

$\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_2\text{H} + \text{IK} = \text{NO}_2\text{K} + \text{NO} + \text{I} + \text{H}_2\text{O}$ (4)

Le dosage des nitrites présents dans la solution finale, pas plus d'ailleurs que celui de ses autres constituants, ne permet dès lors de déterminer la façon dont se partage l'azotyle lui-même entre l'iodure dissous et l'eau de la solution. L'importance relative des deux réactions primaires, action directe sur l'iodure et hydrolyse au contact de l'eau, nous échappe donc complètement et cela d'autant plus que la proportion de l'azotyle qui s'hydrolyse augmentant avec la dilution, il en est de même de la formation indirecte des nitrites suivant (5 bis).

Il nous a paru intéressant de chercher à préciser comment varie l'importance relative de ces deux réactions primaires, en fonction de la concentration de la solution d'iodure de potassium, et c'est ce qui nous a conduit à entreprendre l'étude qui fait l'objet de ce mémoire : action de l'azotyle sur les solutions alcalines d'iodure de potassium.

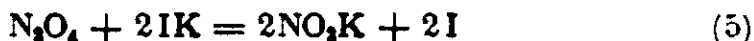
Bien que le but que nous nous proposons n'ait pu être atteint que de façon imparfaite, il ne nous a pas paru inutile de publier les principaux résultats obtenus. Ces résultats nous ont en effet permis de préciser le mécanisme de l'absorption de l'azotyle par les solutions alcalines et de donner par là même une interprétation des résultats de Perret et Perrot (II) relatifs à l'hydrolyse comparative de l'azotyle et du chlorure de nitrosyle par les solutions de potasse. Nous avons également montré pourquoi la méthode proposée par Raschig (III) pour le dosage de l'anhydride sulfureux en présence d'oxydes de l'azote ne fournit pas toujours de résultats corrects.

Mais surtout, nos expériences montrent de façon particulièrement nette que, lorsque le peroxyde d'azote réagit sur un ou plusieurs corps en solution aqueuse, il y a toujours concurrence entre plusieurs réactions si rapides que, même quand on agite énergiquement la solution, la diffusion des produits dissous, ions ou molécules, est trop lente pour que l'homogénéité du milieu puisse être assurée.

Le résultat final auquel on aboutit dépend alors essentiellement de la façon plus ou moins bonne dont cette homogénéité a été réalisée et on s'explique en conséquence le rôle si important que joue toujours le mode opératoire.

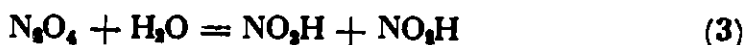
Action de l'azotyle sur les solutions alcalines d'iodure de potassium

Au premier abord, il paraît facile de déterminer comment varie l'importance relative de l'action directe de l'azotyle sur l'iodure dissous :

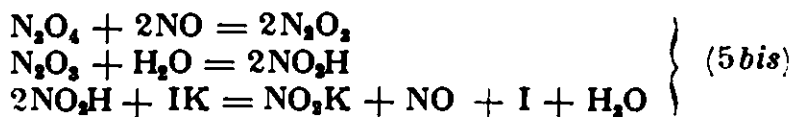


en fonction de la concentration de la solution d'iodure.

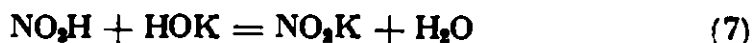
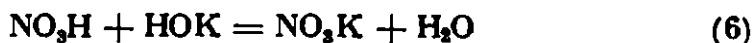
Ainsi que nous venons de le rappeler, la formation indirecte de nitrite de potassium est en effet la conséquence du dégagement de nitrosyle provoqué par l'hydrolyse d'une partie de l'azotyle au contact de l'eau de la solution :



Le nitrosyle ainsi formé réagit en effet sur l'azotyle présent avec formation d'anhydride azoteux, lequel réagit à son tour sur l'iode :



Par conséquent, si au lieu d'utiliser des solutions d'iodure de potassium neutres, on prend soin d'ajouter à celles-ci un excès de potasse caustique, il peut sembler à première vue que la réaction (4) n'aura plus lieu du fait de la neutralisation des acides libérés en (3) :

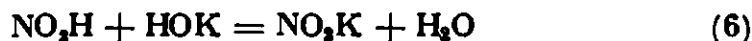


S'il en était réellement ainsi, les nitrites présents dans la solution ne proviendraient plus que des réactions (5) et (7) dont la première seule libère de l'iode. Le dosage de l'iode libéré permettrait alors de définir l'importance de l'action directe de l'azotyle sur l'iodure dissous, quelle que soit la dilution de celui-ci. Certes, le fait d'ajouter un alcali pouvant fort bien modifier la proportion de l'azotyle qui s'hydrolyse au contact de la solution, il est probable que l'on n'obtiendrait pas ainsi de résultats rigoureux. Il n'en est pas moins vrai que l'on connaîtrait alors l'aspect général du phénomène.

Mais en réalité les choses sont moins simples.

On sait en effet depuis fort longtemps que l'absorption du peroxyde d'azote par les solutions alcalines s'accompagne d'un dégagement de nitrosyle et A. Perret et R. Perrot (2) ont montré récemment que ce nitrosyle provenait d'une décomposition de l'acide azoteux au sein même de la solution alcaline, entre le moment où il prend naissance et celui où il est neutralisé.

Dans certaines conditions, la décomposition spontanée de l'acide azoteux serait donc à peu près aussi rapide que sa neutralisation. Or, comme on sait par ailleurs que la vitesse de décomposition de cet acide est faible vis-à-vis de celle avec laquelle il réagit sur les iodures, il n'est pas impossible que la réaction de neutralisation :



puisse être négligeable vis-à-vis de la réaction classique :



Ceci revient à dire qu'en ajoutant un alcali on n'éliminerait pas forcément les réactions secondaires dues à la formation de nitrosyle.

Dans ces conditions, les nitrites et l'iode proviendraient encore tous deux de deux réactions différentes et le dosage de l'iode formé en milieu alcalin n'apporterait aucun renseignement nouveau.

Pratiquement, cependant, de tels phénomènes peuvent ne pas rendre toute étude impossible. Les vitesses des réactions (4 *bis*) et (7) dépendent en effet des concentrations respectives en iodure et en potasse, de telle sorte que si l'on maintient la concentration en potasse constante, la réaction de neutralisation (7) deviendra d'autant plus prépondérante que la concentration en iodure sera plus petite. En conséquence, si malgré une forte concentration en potasse, l'action du peroxyde d'azote sur une solution diluée d'iodure libère encore une quantité d'iode importante, on pourra être à peu près certain que la réaction directe (5) intervient encore de façon sensible dans le mécanisme de l'absorption.

Les expériences ont été effectuées à 20° C, dans l'appareil représenté fig. 1 et en utilisant des solutions d'iodure de potassium dans la potasse normale, cette dernière étant en gros excès par

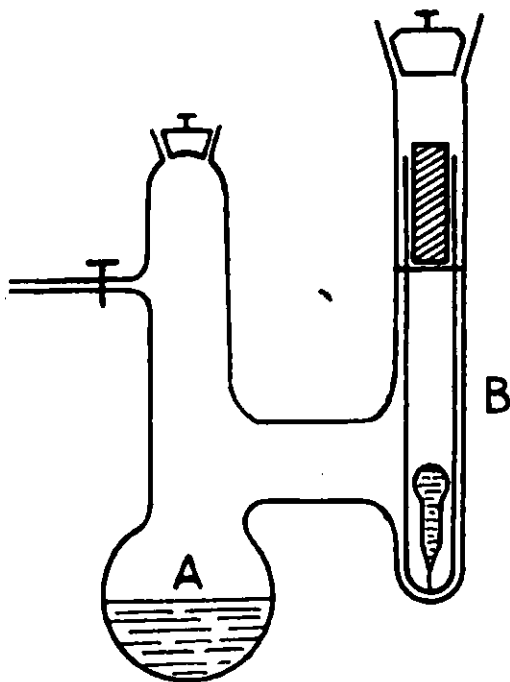


Fig. 1

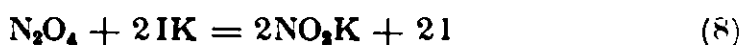
Action de l'azotyle sur les solutions alcalines d'iodure de potassium.
(Cas de l'absorption intégrale).

La solution alcaline d'iodure est placée en A; l'ampoule d'azotyle et le dispositif destiné à la briser sont introduits en B. On fait le vide, puis on plonge le ballon A dans un bain d'eau à la température choisie. On brise alors l'ampoule au moyen d'une secousse qui fait tomber le marteau de verre, et on agite énergiquement la solution, de façon à la maintenir autant que possible homogène.

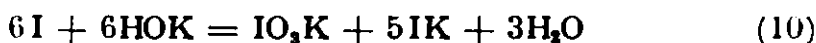
rapport à la quantité théorique nécessaire pour l'absorption de la totalité de l'azotyle mis en œuvre.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre d'après les expériences de Perret et Perrot, nous n'avons jamais observé la formation de la moindre trace de nitrosyle et cela quelle que soit la concentration de la solution en iodure. Au surplus, fait digne de remarque, l'absorption de la totalité de l'azotyle est presque instantanée.

Tout se passe donc comme si les acides azotique et azoteux libérés par l'hydrolyse de l'azotyle étaient neutralisés par la potasse au fur et à mesure de leur formation. L'évolution globale du système pourrait dès lors être représentée par les deux équations :



à cela près que la solution étant alcaline, l'iode libéré primitivement par la réaction (8) disparaîtrait à l'état d'iodure et d'iodate :



Il est facile de se rendre compte que le simple dosage des nitrites présents dans la solution permettrait alors de définir l'importance relative des réactions (8) et (9).

Ces dosages ont été effectués suivant la méthode décrite précédemment, par l'intermédiaire de la réaction (IV) :



Désignons par a la masse de l'azotyle mis en œuvre, par X et Y les quantités 0/0 de cet azotyle réagissant respectivement suivant les équations (8) et (9), et enfin par V le volume de nitrosyle recueilli lors du dosage des nitrites (réaction 11) nous aurons :

$$V = \frac{22.400}{46} \frac{aX}{100} + \frac{22.400}{46 \times 2} \times \frac{aY}{100}$$

avec
$$X + Y = 100$$

d'où
$$X = 0,411 \frac{V}{a} - 100$$

$$Y = 200 - 0,411 \frac{V}{a}$$

Comme nous l'avons vu précédemment, la proportion de peroxyde d'azote réagissant suivant l'équation (8) peut être obtenue en dosant l'iode libéré par cette réaction, de telle sorte qu'il est possible de contrôler les résultats précédents.

TABLEAU I.

*Action de l'azotyle sur les solutions alcalines d'iodure de potassium.
Cas d'une absorption complète.*

Concentration initiale de la solution (g IK 0/0 de la solution)	Cm ³ de potasse normale employés	Masse en g de l'iodure employé	Masse en g de l'azotyle mis en œuvre	Volume du nitrosyle du dosage des nitrites (cm ³ 0-760)	Azotyle 0/0 ayant réagi suiv. les réactions		Cm ³ d'iode libérés N/10		Azotyle hydrolysé en absence de potasse
			α	V	(8) $N_2O_4 + 2IK = 2NO_2K + 2I$ $X = 0,41 \frac{V}{\alpha} - 100$	(9) $N_2O_4 + 2HOK = NO_2K + NO_2K + H_2O$ $Y = 100 - X$	Calculé $N = 2,17 \alpha X + 0,446 V$	Trou- vé	(2)
50	10	10	0,2041	91,0	83	17	74,2	73,8	14,5
50	15	15	0,4068	182	84	16	155,4	153,8	14,5
40	15	10	0,2284	101	82	18	82,2	81,6	16
30	15	6,4	0,3166	138,5	78	22	115,4	113,5	21
20	15	3,8	0,3283	138	73	27	113,5	111,4	29
10	20	2,2	0,3068	123	65	35	98,0	96,4	43
5	48	2,5	0,2954	116	61	39	90,7	89,8	53
5	48	2,5	0,3100	120	59	41	93,2	91,7	53

La liqueur contenant de la potasse, le dosage de l'iode libéré par la réaction (8) ne peut être effectué qu'après acidification; il faut alors tenir compte de l'iode libéré par la réaction (11).

En conservant les mêmes notations que précédemment et en désignant respectivement par N_1 et N_2 les nombres de cm³ d'iode N/10 libérés par les réactions (8) et (11), on doit avoir :

$$N_1 = \frac{10.000}{46} \frac{\alpha X}{100}$$

$$N_2 = \frac{10.000}{22.400} V.$$

ce qui donne pour la quantité N effectivement dosée :

$$N = N_1 + N_2 = 2,17 \alpha X + 0,446 V$$

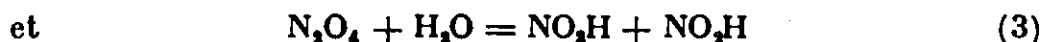
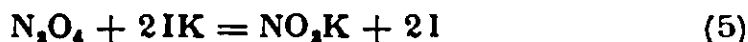
Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau I. On voit que la concordance entre les quantités d'iode libéré trouvées et calculées est assez satisfaisante.

Toutes choses égales d'ailleurs, la proportion d'azotyle hydrolysé au contact d'une solution riche en iodure de potassium paraît être un peu plus grande lorsque celle-ci est alcaline (Y) que lorsqu'elle est neutre (α). Cette proportion Y est au contraire nettement inférieure à α lorsque la solution d'iodure est diluée.

On peut donner une explication de ce dernier fait. Quand on opère en milieu neutre, le nitrosyle qui prend naissance ralentit en effet l'absorption de l'azotyle, si bien que celui-ci s'hydrolyse

en phase gazeuse. Ce dernier phénomène n'ayant pas lieu en solution alcaline puisque l'absorption totale du peroxyde d'azote est dans ce cas pratiquement instantanée, quelle que soit la dilution de l'iodure, on conçoit que la proportion d'azotyle hydrolysé puisse être plus petite en solution alcaline qu'en solution neutre, dès que la dilution est suffisante.

Si l'on admet que les acides azotique et azoteux formés par hydrolyse sont directement neutralisés par la potasse, les résultats rassemblés dans le tableau I doivent permettre de se faire une idée assez générale sur la façon dont varie l'importance relative des deux réactions primaires :

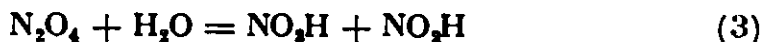


en fonction de la concentration de la solution d'iodure utilisée. Mais nous allons voir que la réalité n'est pas aussi simple.

Les expériences qui précèdent semblent en effet prouver que l'acide azoteux libéré par l'hydrolyse de l'azotyle est entièrement neutralisé au contact de la potasse, ce qui serait en contradiction avec les expériences de Perret et Perrot.

De plus, il y a lieu d'être un peu surpris de la très grande vitesse d'absorption de l'azotyle par les solutions mixtes d'iodure et de potasse. On sait en effet depuis fort longtemps que si la fixation des vapeurs nitreuses par les solutions alcalines est un phénomène extrêmement rapide lorsque la composition des gaz est voisine de celle de l'anhydride azoteux N_2O_4 , l'azotyle pur s'absorbe au contraire relativement lentement.

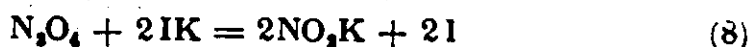
Ces faits, venant après la discussion effectuée plus haut, nous ont amené à soupçonner l'existence d'un dégagement de nitrosyle au cours de l'absorption du peroxyde d'azote par les solutions alcalines d'iodure de potassium, nitrosyle provenant des réactions (3) et (4) :



L'anhydride azoteux formé au dépens de ce nitrosyle et du peroxyde d'azote n'ayant pas encore réagi étant, comme nous l'avons rappelé, entièrement absorbé par la potasse, avec formation de nitrite :



il est facile de voir que si les importances relatives des réactions (3), (4), (12) et (13) sont convenables, le phénomène global pourra être représenté par les deux équations :



en sorte que le résultat final de l'absorption de l'azotyle pourra être le même que si les acides libérés en (3) étaient neutralisés directement.

Il existe cependant une différence essentielle entre ces deux processus possibles. Si la neutralisation de l'acide azoteux a toujours lieu directement, le résultat final doit être indépendant du mode opératoire, alors qu'il ne doit vraisemblablement pas en

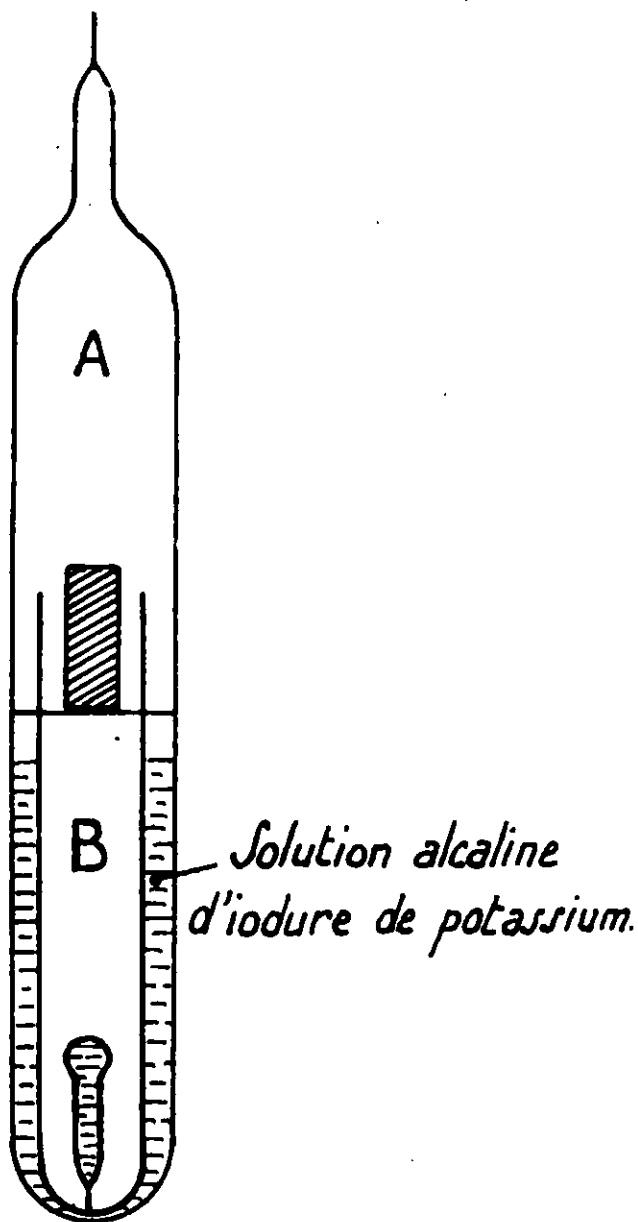


Fig. 2

Action de l'azotyle sur les solutions alcalines d'iodures de potassium.
(cas où l'on recueille du nitrosyle)

L'espace A doit être suffisant pour que la vaporisation de l'azotyle puisse être totale dès la rupture de l'ampoule, faute de quoi l'expérience n'aurait aucun sens. Comme toujours, il faut en outre agiter énergiquement.

être de même dans le cas contraire. En effet, s'il se dégage du nitrosyle, celui-ci ne peut être complètement absorbé que si la quantité d'azotyle susceptible de réagir avec lui se trouve par hasard être en proportion correspondant exactement à celles figurées dans l'équation (12). *A priori*, on pourrait être surpris de ce que une telle coïncidence se réalise aussi fréquemment; mais il ne faut pas oublier que la vitesse de la réaction (12) est si considérable que, dans la presque totalité des cas, les mélanges d'oxydes de l'azote se comportent exclusivement comme de l'anhydride azoteux, si bien que le nitrosyle dégagé en (4) a de très grandes chances d'être absorbé complètement.

Quoiqu'il en soit, si, comme nous le supposons, les réactions (3), (4), (12) et (13) prennent part au phénomène, il doit être possible, en modifiant le mode opératoire, de mettre la formation intermédiaire de nitrosyle en évidence.

Après un certain nombre d'essais infructueux, ou tout au moins ne nous ayant fourni que des quantités infimes de ce gaz, nous sommes parvenu, en utilisant le dispositif représenté fig. 2, à observer des dégagements de nitrosyle relativement très importants. Le tableau II contient les résultats obtenus dans ces conditions. Nous ne nous sommes d'ailleurs occupé que des solutions riches en iodure, avec lesquelles la formation de nitrosyle doit être plus facile à mettre en évidence.

TABLEAU II.

Action du peroxyde d'azote sur les solutions alcalines d'iodure de potassium. Cas où il se dégage du nitrosyle.

Concentration de la solution (g IK 0/0 de solution)	Cm ³ de potasse normale employée	Rapport : potasse introduite / potasse nécessaire (*)	Masse d'azotyle mis en œuvre <i>a</i>	Volume de nitrosyle recueilli (sec-0.760) <i>V</i>	Azotyle 0/0 réagissant indirectement sur l'iodure (réactions 3 et 4) $Y = 0,411 \frac{V}{a}$	Azotyle 0/0 hydrolysé en l'absence de potasse α
50	10	1,82	0,2513	5,1	8,3	14,5
40	10	2,06	0,2218	3,9	7,2	16
33	10	1,75	0,2625	5,0	7,8	20

(*) En admettant que la totalité de l'azotyle réagisse sur la potasse.

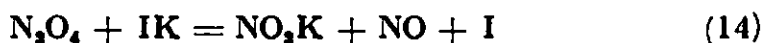
Si l'on admet que la totalité du nitrosyle libéré est effectivement recueillie, il est possible de calculer la proportion *Y* d'azotyle qui a réagi indirectement sur l'iodure (réactions 3 et 4). En désignant comme précédemment par *a* la masse du peroxyde mis en œuvre et par *V* le volume du nitrosyle recueilli, on a :

$$Y = 0,411 \frac{V}{a}$$

Comme il est à peu près certain qu'une partie du nitrosyle fournit de l'anhydride azoteux, la valeur *Y* calculée ci-dessus

est certainement une valeur minima. On voit, par comparaison avec la proportion α de peroxyde d'azote hydrolysé en absence de potasse que cette valeur Y est relativement élevée, et il faut dès lors admettre que, tout au moins pour les solutions riches en iodure, une partie importante de l'acide azoteux provenant de l'hydrolyse de l'azotyle réagit sur l'iodure, malgré l'alcalinité de la solution.

Il faut cependant faire une restriction. J'ai montré en effet (V) que l'azotyle réagit sur l'iodure de potassium sec en donnant presque exclusivement naissance à du nitrate, suivant la réaction directe :



Il n'est donc pas impossible que l'azotyle réagisse en partie sur l'iodure dissous suivant cette même équation, cela d'autant plus que l'iodure de potassium solide possède un réseau ionique. S'il en était ainsi, le nitrosyle mis en évidence dans les essais ci-dessus ne proviendrait pas forcément d'une réaction entre l'acide azoteux et l'iodure de potassium. Il ne nous a pas été possible de résoudre cette question de façon certaine, mais nous allons voir que, l'expérience suivante est tout en faveur de la première interprétation.

Lorsque l'on fait tomber goutte à goutte une solution d'acides azoteux et azotique N/10 en chacun de ces deux acides, dans une solution de 10 g d'iodure de potassium dans 10 cm³ de potasse normale, et en agitant énergiquement, on observe en effet une libération d'iode dès la première goutte, iode qui disparaît d'ailleurs rapidement par réaction sur la potasse. Si l'on poursuit l'adjonction toujours goutte à goutte et en agitant énergiquement la solution, la coloration jaune de l'iode commence à se manifester de façon nette lorsque l'on a versé deux à trois cm³ de solution. Or, il en faudrait cinquante pour neutraliser la potasse mise en œuvre; on peut donc être certain que, en dépit d'une forte alcalinité de la solution et d'une agitation très énergique, une partie au moins de l'acide azoteux a réagi sur l'iodure. Il n'y a aucune raison de supposer qu'il ne puisse en être de même lors de l'action de l'azotyle sur les solutions alcalines d'iodure.

Il est plus que probable que cette formation d'iode et de nitrosyle provient d'acidifications locales. Mais le point sur lequel il nous paraît nécessaire d'insister, c'est qu'il s'agit là d'acidifications locales se produisant dans de tous petits volumes et ne subsistant que pendant des durées très courtes, si bien qu'une agitation, si énergique soit-elle, ne saurait les éliminer complètement. Les acidifications locales en question intéressent uniquement les surfaces de contact soit des bulles gazeuses et de la solution, soit des solutions entre elles.

On conçoit en effet qu'au voisinage immédiat de la surface d'une bulle de peroxyde d'azote en contact avec une solution aqueuse, le milieu puisse devenir momentanément très acide. Or, dans de telles conditions, l'action de l'acide azoteux sur l'iodure de potassium, qui est catalysée par les ions H^+ , peut

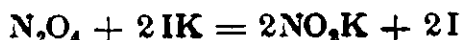
fort bien être assez rapide pour entrer en concurrence avec l'action de cet acide sur la potasse, et cela d'autant plus que l'acide azoteux n'existe en solution qu'en équilibre avec son anhydride. L'existence de telles hétérogénéités locales ne doit nullement surprendre; on en rencontre de semblables au cours de toute analyse volumétrique. La différence provient uniquement de ce que dans ce dernier cas les réactions qui ont lieu localement rétrogradent lorsque le milieu redevient homogène, tandis que celles qui nous occupent actuellement sont au contraire définitives.

Si nous croyons devoir insister sur ces considérations élémentaires, c'est qu'elles sont à la base même de la compréhension d'un grand nombre de faits de la chimie des oxydes de l'azote et que, tout au moins à notre avis, on n'y a pas attaché jusqu'ici suffisamment d'importance.

C'est ainsi que la décomposition spontanée de l'acide azoteux étant, tout comme son action sur les iodures, catalysée par les ions H^+ , on peut s'expliquer facilement, de la même manière, comment l'hydrolyse du peroxyde d'azote par les solutions de potasse s'accompagne généralement d'un dégagement de nitrosyle. Sans doute même faut-il voir dans le simple fait que l'acide azoteux est un acide faible, vis-à-vis de l'acide azotique, la raison de ce que l'anhydride azoteux s'absorbe généralement complètement par action sur les solutions de potasse alors que, dans les mêmes conditions, le peroxyde d'azote laisse un résidu de nitrosyle, fait qui, jusqu'ici, était resté sans interprétation.

Quoiqu'il en soit, les expériences précédentes appellent un certain nombre de remarques que nous examinerons brièvement.

Tout d'abord, et c'est là un point qui intéresse directement l'étude en cours, nous voyons qu'il n'est pas possible de définir avec précision comment varie l'importance relative de la réaction directe de l'azotyle sur l'iodure dissous :

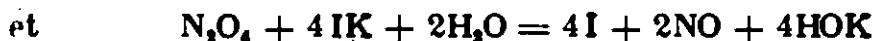
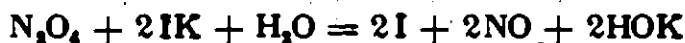


en fonction de la dilution de la solution d'iodure. A ce point de vue, les résultats rassemblés dans le tableau I ne nous donnent en réalité pas beaucoup plus de renseignements que les études antérieures; ils ne nous fournissent, eux aussi, qu'une vue d'ensemble approximative sur le phénomène.

En second lieu, W. Hansen (VI) a montré il y a quelques années que la méthode préconisée par F. Raschig (III) pour le dosage du gaz sulfureux en présence d'oxydes de l'azote ne fournit pas toujours des résultats corrects.

On sait que la méthode de Raschig consiste à faire barboter les gaz dans une solution iodée riche en acétate de sodium, puis à déterminer la quantité d'iode disparue. Si l'on admet que l'acétate de sodium absorbe la totalité des oxydes de l'azote, la quantité d'iode disparue est directement proportionnelle à la teneur des gaz en anhydride sulfureux. Hansen a montré qu'en réalité du nitrosyle se dégage fréquemment de la solution absorbante, et que dans ce cas les résultats obtenus ne peuvent s'ex-

pliquer que par l'existence d'une libération d'iode provenant de l'action des oxydes de l'azote sur l'iodure; l'auteur propose l'une des deux équations suivantes :



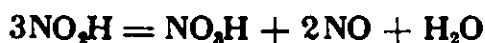
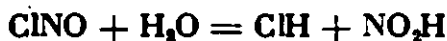
qui sont certainement inexactes; nous avons vu en effet que l'action des vapeurs nitreuses sur l'iodure de potassium ne donne jamais naissance ni à de la potasse, ni à des iodates. On pourrait penser que cette formation d'iode et de nitrosyle provient de ce que l'absorption des oxydes de l'azote par l'acétate libre de l'acide acétique, si bien que le milieu devient légèrement acide. Mais la présence d'un fort excès d'acétate rend certainement le *pH* général voisin de la neutralité et, dans ces conditions, l'action de l'acide azoteux sur l'iodure doit être négligeable. Aussi nous paraît-il raisonnable d'admettre que les erreurs observées proviennent d'une action des produits d'hydrolyse de l'azotyle :



sur l'iodure de potassium présent dans la solution, suivant le processus d'acidifications locales indiqué précédemment. Cette hypothèse nous paraît d'autant plus justifiée que la méthode de Raschig fournit des résultats corrects lorsque les vapeurs nitreuses ont une composition voisine de N_2O_4 .

Enfin, les observations précédentes permettent de préciser le mécanisme de l'absorption du peroxyde d'azote par les solutions de potasse, et d'expliquer pourquoi, à concentration égale en alcali, l'azotyle fournit toujours une proportion de nitrosyle beaucoup moindre que ne le fait le chlorure de nitrosyle (1). Il n'est nullement nécessaire d'invoquer l'existence de deux variétés d'acide azoteux provenant, l'une de l'hydrolyse du chlorure de nitrosyle, l'autre de l'hydrolyse de l'azotyle.

En effet, lorsque l'on fait réagir le chlorure de nitrosyle sur une solution de potasse, le nitrosyle dégagé par la décomposition spontanée de l'acide azoteux formé :



se dégage sans provoquer de réactions secondaires et la totalité du chlorure de nitrosyle réagit directement sur la solution de potasse.

Il n'en est pas de même dans le cas du peroxyde d'azote.. Comme nous l'avons vu précédemment, le nitrosyle réagit en effet sur l'azotyle non encore attaqué, en donnant naissance à de l'anhydride azoteux :

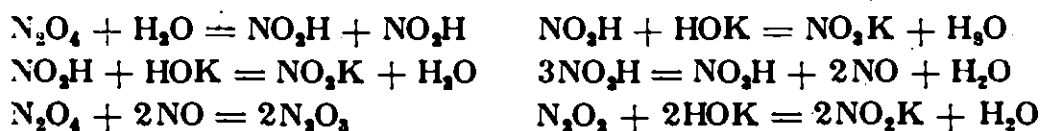


qui est ensuite complètement absorbé par la solution alcaline. Il en résulte qu'une partie seulement de l'azotyle se trouve hydrolysé :



et que la quantité d'acide azoteux susceptible de se décomposer est par là même proportionnellement plus petite. D'où un faible dégagement de nitrosyle.

L'hypothèse précédente est susceptible d'une vérification directe. Si l'absorption du peroxyde d'azote résulte en effet de la superposition des réactions suivantes :



il doit être possible, en modifiant le mode opératoire, de provoquer la formation de la quantité de nitrosyle juste nécessaire pour réaliser l'absorption de l'azotyle non encore attaqué, et par là même l'absorption intégrale du peroxyde d'azote suivant la réaction théorique :

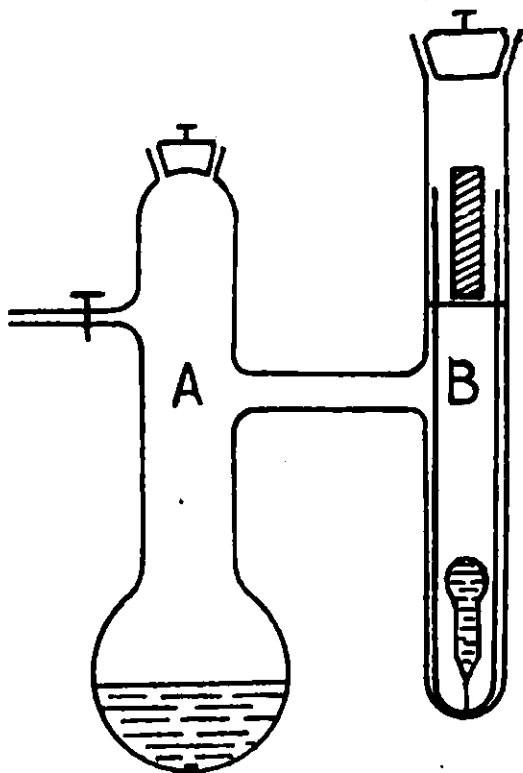


Fig. 3

Hydrolyse de l'azotyle par les solutions de potasse normale.
(Cas de l'absorption intégrale.)

Le problème ainsi posé est exactement l'inverse de celui que nous avons rencontré précédemment. Nous ne nous sommes occupés que des solutions de potasse normale; d'après Perret et Perrot, c'est en effet dans ces conditions que la proportion de nitrosyle dégagé est la plus grande.

En utilisant l'appareil représenté fig. 3 et qui ne diffère de celui déjà décrit que par un tube de jonction AB plus long et plus étroit, l'absorption est presque toujours intégrale. Pour arriver à ce résultat, le mieux est de laisser l'azotyle diffuser pendant 5 à 6 minutes, puis de répandre la solution alcaline dans la totalité de l'appareil. Toutes choses égales d'ailleurs, lorsque l'on utilise un mode opératoire favorisant la formation du nitrosyle, on en recueille de l'ordre de 8 0/0 (II).

Nous voyons donc que, fait un peu paradoxal à première vue, l'absorption intégrale de l'azotyle par une solution alcaline ne se produit suivant la « réaction théorique » :



que si l'azotyle a subi au contact de la solution, ou de sa vapeur, une hydrolyse préalable suffisante pour que le nitrosyle dégagé par la décomposition de l'acide azoteux ainsi formé soit en quantité suffisante pour transformer en anhydride azoteux le reste de l'azotyle n'ayant pas encore réagit.

BIBLIOGRAPHIE.

- (I) DODÉ, *Bull. Soc. Chim.*
- (II) PERRET et PERROT, *C. R.*, 1931, **193**, 937.
- (III) RASCHIG, *Z. Angew. Chem.*, 1909, **22**, 1182.
- (IV) DODÉ, *Ann. Chim.* (11), 1938, **9**, 96.
- (V) DODÉ, *Ann. Chim.* (11), 1938, **9**, 126.
- (VI) W. HANSEN, *Chem. Ztg.*, 1928, **52**, 830.

N° 44. — Une méthode d'adsorption chromatographique des matières colorantes sur fibres textiles. Application à l'analyse et à l'identification des colorants; par Jacques LENOIR.

(25.10.1941.)

La chromatographie sur coton (rondelles de tissu empilées) à la température de 85° et avec lavages successifs par des solutions de plus en plus diluées de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$, permet des séparations intéressantes de colorants substantifs et souvent même de colorants acides. Pour ces derniers, la chromatographie sur laine est parfois utile. La chromatographie comparative est particulièrement recommandée comme moyen de contrôle de l'identité de deux colorants.

L'application de l'adsorption chromatographique à l'étude des matières colorantes artificielles n'est pas une nouveauté. Mais les auteurs qui ont jusqu'ici travaillé sur ce sujet ont employé presque exclusivement comme adsorbant l'alumine activée. Aucune tentative sérieuse ne semble avoir été faite d'utiliser les fibres textiles elles-mêmes, à la teinture desquelles les colorants sont destinés. Ruggli et Jensen, qui furent les premiers (1) à effectuer des chromatographies de colorants artificiels, font cependant une brève allusion (2) à des essais qu'ils ont faits avec le coton comme adsorbant, sans indiquer comment ils ont opéré. Ils disent le coton moins approprié que l'alumine à l'établissement d'un chromatogramme; ils lui reprochent surtout de ne pouvoir servir pour tous les colorants, puisque cette fibre ne peut adsorber que les colorants dits substantifs ou directs et, à un degré moindre, certains colorants acides. Cette objection n'est pas sans fondement, mais il est à remarquer que l'alumine ne peut être considérée non plus comme d'un emploi absolument général. Les colorants chromatables forment avec cette substance des laques insolubles; et beaucoup de colorants substantifs, fortement retenus à la partie supérieure des colonnes d'alumine activée, se séparent très difficilement (du moins lorsque le solvant est l'eau). D'autre part, sur alumine, la nuance des anneaux formés par les colorants est souvent sensiblement différente de celle que donnent les mêmes colorants sur les textiles, — ce qui est fâcheux pour leur identification.

Même si elle était limitée à l'étude des colorants directs, la chromatographie sur coton pourrait donner de précieuses indications au chimiste qui étudie ces colorants. Il est d'ailleurs intéressant d'essayer aussi l'emploi d'autres fibres textiles, et en particulier de la laine. L'appareil décrit ici permet de faire des essais avec n'importe quel textile. On trouvera plus loin un bref aperçu de résultats qui ont été obtenus avec le coton ordinaire, le coton mercerisé, la rayonne viscose et la laine.

Principe de la méthode.

Comme il est usuel en chromatographie, on entasse l'adsorbant dans un tube de verre et, sur la colonne ainsi formée, on filtre une solution aqueuse concentrée du colorant. On lave ensuite avec de l'eau ou des solutions étendues de certains sels. Des essais préliminaires effectués avec de la bourre de coton et de la pâte cellulosique n'ont pas donné de résultats satisfaisants: trop grande perméabilité, descente irrégulière de la solution colorante le long des différentes génératrices du cylindre. Pour avoir un adsorbant suffisamment dense, on a finalement adopté l'emploi de rondelles de tissu empilées.

L'idée directrice était de chercher à réaliser, comme dans les chromatographies sur alumine, une séparation des colorants sous formes de zones et d'anneaux. Il serait particulièrement avanta-

(1) P. RUGGLI et P. JENSEN, *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 624.

(2) P. RUGGLI et P. JENSEN, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 64.

geux, pensait-on, d'obtenir ces zones directement sur fibres textiles : à la fin de l'opération l'on pourrait sortir de chaque zone une rondelle représentant une teinture, à l'état pur, de chacun des colorants composant le mélange examiné.

En fait, les chromatogrammes que l'on obtient sur coton ne sont pas tout à fait comparables à ceux de l'alumine. On a rarement des anneaux étroits séparés par des zones complètement incolores. De toute manière, il est plus intéressant d'insister sur le lavage et d'effectuer une sorte de filtration sélective. On a été conduit à adopter, en effet, une méthode de lavage qui permet souvent de désorber une fraction très importante du colorant. Le liquide élué est recueilli dans des flacons que l'on change périodiquement. Lorsque l'opération sera terminée on comparera ces flacons, on remarquera des séries diversement colorées, avec des maxima et des minima d'intensité, séparées entre elles par des flacons incolores ou très clairs. Mais il sera intéressant d'examiner aussi le colorant resté fixé sur l'adsorbant, et de prélever dans chacune des zones une rondelle dont la nuance pourra être caractéristique.

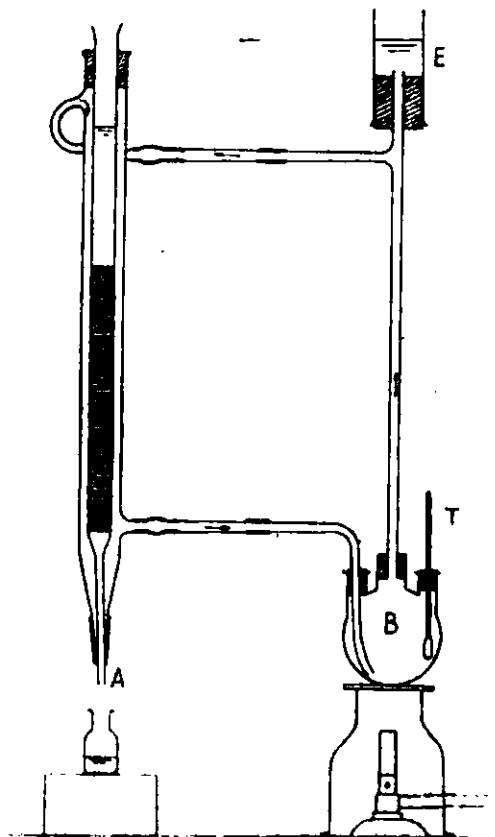
Pour avoir une adsorption suffisamment énergique, on doit effectuer la chromatographie à la température normale de la teinture de la fibre employée (80-85° dans le cas du coton). D'où la nécessité de chauffer la colonne d'adsorption. En ce qui concerne le « développement du chromatogramme », on a intérêt à laver non avec de l'eau pure, mais avec des solutions étendues de sels convenablement choisis pour avoir une concentration déterminée d'électrolyte, ou un certain p^H . On sait en effet quel rôle déterminant jouent ces deux facteurs dans l'équilibre de l'adsorption des colorants sur les fibres textiles. Il est d'ailleurs avantageux de déplacer graduellement cet équilibre au cours d'une opération (dans le sens d'une adsorption de plus en plus faible) en faisant varier la concentration ou la nature des solutions de lavage utilisées. Les chromatogrammes sur coton seront ainsi lavés avec des solutions de plus en plus diluées de sulfate de sodium, et enfin avec de l'eau très légèrement alcalinisée. Lorsque l'adsorbant sera la laine, on lavera avec des solutions de p^H croissant.

Description de l'appareil ; matériel employé.

L'appareil est facile à réaliser avec un réfrigérant à tube intérieur cylindrique aussi exactement calibré que possible (le nôtre a un diamètre intérieur de 22 mm). Ce tube est destiné à recevoir l'adsorbant constitué par une pile de rondelles du tissu choisi. Dans le manchon du réfrigérant, on fait circuler de l'eau chaude pour avoir à l'intérieur la température désirée. Cette circulation se réalise très simplement à l'aide d'un thermosiphon. Dans le schéma ci-joint le ballon B, chauffé à l'aide d'un bec Bunsen, sert de chaudière et le gros tube E de vase d'expansion; l'eau circule dans le sens des flèches. Pratiquement, pour avoir 85°

dans le tube d'adsorption, il faut chauffer l'eau du ballon à 98° (thermomètre T).

Les rondelles d'adsorbant sont découpées à l'emporte-pièce dans un tissu de la matière textile choisie (calibre égal au diamètre intérieur du tube d'adsorption). On prépare des piles de 150 à 200 rondelles en passant un fil au centre de celles-ci. On serre fortement et on fait des nœuds aux deux extrémités. Il est bon de faire une boucle à un bout, afin de pouvoir après l'expérience attraper la pile avec un crochet pour la sortir du tube. Il importe peu que l'empilement des rondelles présente de légères irrégularités; l'essentiel est que le tube d'adsorption soit parfaitement cylindrique, et que la pile de rondelles gonflée d'eau y pénètre à frottement doux. Le tube d'adsorption est ainsi garni de plusieurs de ces piles (6 par exemple); au besoin on peut faire prendre appui à la pile inférieure sur une plaque de porcelaine perforée. On a soin de laisser à la partie supérieure du tube un vide suffisant pour introduire en une seule fois la solution de colorant. Il est quelquefois utile de mettre à l'extrémité inférieure, en A, un tuyau de caoutchouc avec une pince à vis qui permettra éventuellement de régler le débit. La filtration sur les colonnes de fibres textiles ne nécessite pas l'emploi d'une trompe à eau.



(3) On n'a pas cherché ici à faire une étude comparable à celle de Ruggli et Jensen, pour établir l'ordre d'adsorbabilité des colorants en fonction de leur constitution. Mais en général nos observations sont en bon accord avec celles de ces auteurs, qui ont, comme on l'a dit, opéré avec l'alumine activée.

Conduite d'une opération (cas du coton).

Le coton employé dans nos essais est un calicot préalablement débouilli. Afin d'avoir au commencement de l'opération une adsorption aussi forte que possible, les piles de rondelles sont tout d'abord imprégnées dans une solution bouillante de sulfate de sodium à 5 0/0 (en SO_4Na_2 , 10 OH_2). On les introduit dans le tube d'adsorption en les tassant bien, puis on met le tube en place dans le manchon. Le thermosiphon est rempli d'eau et on chauffe de façon à atteindre 85° à l'intérieur du tube d'adsorption, température qui sera maintenue constamment dans la suite de l'opération.

On a préparé d'autre part une solution chaude très concentrée du mélange de colorants à étudier (de 0,3 à 1 g selon la richesse, dans 15 à 20 cm^3 d'eau distillée bouillante). Cette solution est introduite d'un seul coup à la partie supérieure de la colonne, et commence aussitôt à pénétrer dans le coton. On note le débit de la solution qui s'écoule goutte à goutte en A. S'il était trop rapide, il faudrait le ralentir à l'aide d'une pince à vis. En fait, cette précaution est rarement nécessaire dans le cas du coton, si les rondelles sont bien tassées. Dès qu'il sort des gouttes colorées, on commence à les recueillir dans un flacon. On aura soin de changer ce dernier périodiquement, et au moins toutes les fois que l'on observera un changement dans la nuance ou l'intensité de coloration de la solution recueillie.

Quand la solution du colorant a fini de pénétrer dans le coton, on a commencé à laver avec une solution de sulfate de sodium à 5 0/0, à la température de 85°. Ce lavage élimine d'abord, en général, des colorants ne teignant pas le coton. Si l'on a affaire à un mélange d'azoïques, le colorant élué en tête peut être un monoazoïque, et d'abord celui qui a le poids moléculaire le plus faible (3). Dans le cas des azoïques substantifs techniques, on recueille à ce moment des impuretés qui peuvent être un azoïque primaire non diazoté, ou son diazoïque décomposé, etc... En insistant sur le lavage au sulfate à 5 0/0, on extrait parfois même des colorants directs, mais généralement avec une extrême lenteur. Lorsque ce lavage ne donne plus que des solutions incolores ou à peine colorées, on continue avec une solution plus diluée de SO_4Na_2 (par exemple à 2 0/0 ou même à 1 0/0). Le lavage avec le sulfate à 1 0/0, extrait souvent une forte proportion de colorant substantif. Lorsque la solution recueillie redevient définitivement claire, on passe à la concentration de 0,5 ou 0,2 0/0, puis finalement à l'eau pure. Il est bon d'ajouter dans tous les cas à la solution de lavage (surtout lorsqu'elle est très diluée) une très petite quantité de carbonate de sodium (0,02 0/0 par exemple), afin de prévenir une hydrolyse éventuelle du colorant sel de sodium fixé sur le coton. L'expérience a montré en effet qu'après un lavage prolongé à l'eau pure, la désorption du colorant s'arrête, mais que l'on peut la faire reprendre en ajoutant une trace de carbonate à l'eau de lavage. Une quantité excessive de carbonate l'arrêterait de nouveau (trop forte concentration en électrolyte).

Il est probable que le lavage à l'eau pure hydrolyse lentement le sel de sodium du colorant; ce dernier reste alors sur le coton à l'état d'acide libre, ou tout au moins sous une forme incomplètement salifiée et insoluble.

Une opération demande normalement plusieurs heures; on la considère comme terminée lorsque le lavage à l'eau contenant une trace de CO_2Na_2 donne une solution définitivement incolore ou très peu colorée. On examine alors les flacons recueillis: il est intéressant de les comparer en faisant des touches sur papier-filtre. On peut faire des teintures sur coton avec les fractions les plus importantes, après les avoir éventuellement concentrées si elles sont trop diluées. Ces teintures pourront faire l'objet d'essais divers (solidité à la lumière, au lavage; s'il y a lieu diazotation et développement avec des copulants variés). On examinera de même les rondelles de coton prélevées dans la colonne d'adsorption.

Application à l'analyse des colorants.

L'adsorption chromatographique est particulièrement utile dans l'analyse des colorants commerciaux, que ceux-ci soient « homogènes » (abstraction faite de la charge), c'est-à-dire composés théoriquement d'une seule espèce chimique de formule déterminée, ou qu'il s'agisse au contraire de mélanges de plusieurs colorants de formules distinctes (par exemple un brun composé d'un orangé, d'un rouge et d'un bleu).

En fait, si l'on soumet à l'épreuve de la chromatographie un colorant technique homogène, on obtient presque toujours au moins 2 ou 3 zones différentes (d'importance très inégale, il est vrai): on est donc amené à en conclure que ce colorant est en réalité un mélange. Effectivement un colorant technique contient toujours plus ou moins d'impuretés de fabrication provenant non seulement des impuretés des matières premières, mais aussi de réactions incomplètes des ces dernières, de réactions secondaires, etc... Il n'est pas rare, d'autre part, que le constituant principal lui-même soit un mélange d'isomères provenant par exemple de copulations en deux positions différentes. Il faut en tenir compte lorsqu'on fait la critique des résultats d'une chromatographie, et se garder de conclure hâtivement que l'on a affaire à un mélange de colorants, au sens technique du mot. De toute manière, la chromatographie donne une indication sur la pureté du colorant essayé. Dans le cas des colorants homogènes, il est surtout intéressant de pratiquer des chromatographies comparatives avec un témoin (voir plus loin).

Lorsqu'il s'agit d'analyser un mélange commercial de colorants, il vaut souvent mieux ne pas effectuer la chromatographie directement sur le mélange, car la séparation pourrait manquer de netteté. En effet, si l'on a affaire à un mélange de 3 colorants techniques (cas assez fréquent) on peut avoir une dizaine de zones différentes qui empiètent plus ou moins les unes sur les autres. Il est alors préférable d'effectuer tout d'abord une sépa-

ration grossière, soit par extraction au soxhlet à l'aide d'un solvant qui dissout davantage un constituant du mélange que les autres, soit à l'aide d'eau salée à concentration convenable, etc... Les chromatographies effectuées ensuite sur les fractions obtenues permettent souvent d'isoler à l'état pur une petite quantité de chacun des constituants, suffisante pour en faire une teinture (celle-ci peut d'ailleurs être obtenue directement sur les rondelles adsorbantes).

Sans parler de la chromatographie sur laine dont il sera dit quelques mots à la fin de ce mémoire, indiquons ici que l'emploi de la chromatographie sur coton n'est nullement limité à l'étude des colorants substantifs. Comme on le verra par l'exemple 2 ci-dessous, cette méthode s'est révélée très utile dans l'analyse de certains mélanges de colorants acides.

Exemple 1. — Mélange commercial de 3 colorants azotiques directs : un noir bleu rougeâtre, un bleu et un brun (ce dernier en moindre proportion). Un épuisement à l'éthanol a donné un extrait contenant surtout du brun. La chromatographie sur coton de cet extrait donne au début du lavage par le sulfate à 1 0/0 une petite quantité d'un *jaune*, qui est un colorant direct connu comme impureté de fabrication du brun. Le lavage avec CO_3Na_2 à 0,05 0/0 élue une importante quantité de brun foncé impur. La majeure partie du brun reste finalement sur les rondelles de coton ; celles du milieu de la colonne peuvent être considérées comme teintées en *brun* pur. — D'autre part la chromatographie du colorant épuisé à l'éthanol donne par lavage au sulfate à 5 0/0 du *rouge* (impureté de fabrication, ne teignant à peu près pas le coton) ; avec SO_4Na_2 à 0,5 0/0 + CO_3Na_2 0,02 0/0 du *bleu* presque pur (au début de ce lavage) ; avec SO_4Na_2 à 0,1 0/0 + CO_3Na_2 0,02 0/0 du bleu noir (mélange) ; enfin il reste dans la colonne du *noir bleu*, à l'état à peu près pur dans une zone.

Exemple 2. — Mélange bleu marine de 3 colorants acides : un bleu du triphénylméthane, un disazoïque rouge bleuté possédant une certaine affinité pour le coton, un jaune en très petite quantité. La chromatographie sur coton donne, par lavage au sulfate à 2 0/0, une solution *bleu vif* (colorant du triphénylméthane). Le lavage avec SO_4Na_2 1 0/0 + CO_3Na_2 0,02 0/0 ne donne que des solutions claires, violacées. L'élution du *rouge*, à l'état pur, est effectuée par lavage avec SO_4Na_2 0,05 0/0 + CO_3Na_2 0,02 0/0. Il ne reste à la fin pratiquement pas de colorant dans la colonne d'adsorption. Le jaune n'a pu être isolé ; il était très peu abondant et on peut supposer qu'il est passé en tête avec le bleu. Le bleu élué a été reconnu encore impur. On l'a purifié par chromatographies répétées (3 fois). Au cours de cette opération, on a fait la curieuse observation suivante : à la 3^e filtration à travers une colonne de coton, le bleu a été élué à l'état de leucodérivé. On a pu le régénérer par oxydation à l'aide de PbO_2 . La cellulose du coton employé dans cet essai était vraisemblablement dégradée et, de ce fait, devenue assez fortement réductrice.

Identification des colorants par chromatographie comparative.

C'est surtout pour la comparaison de deux colorants directs présumés identiques que la chromatographie sur coton s'est révélée intéressante. Pour effectuer cette comparaison, 2 tubes d'adsorption du modèle décrit plus haut sont branchés en parallèle sur l'appareil de chauffage. On les garnit de la même quantité de coton et on prépare des solutions des deux colorants en quantités tinctorialement équivalentes. (Les 2 colorants pouvant être inégalement chargés, on a déterminé leurs richesses relatives par des teintures préalables.) Pour être concluante, la chromatographie doit être réglée des deux côtés avec un parallélisme rigoureux; le débit et la température doivent être contrôlés avec précision. Il n'est d'ailleurs pas très difficile d'y parvenir.

Exemple 3. — La scission par réduction d'un trisazoïque noir direct diazotable, de constitution inconnue, a indiqué avec quelles matières premières il est préparé. L'analyse élémentaire a donné la formule brute, mais plusieurs arrangements moléculaires restent possibles. Les synthèses des différentes formules qui peuvent se concevoir ont été effectuées. L'une d'elles se rapproche beaucoup plus que les autres du colorant à reproduire. On constate cependant une différence de nuance que des purifications atténuent, mais ne font pas disparaître. On peut donc conserver un doute sur l'identité des 2 colorants. La chromatographie comparative sur coton montre que cette divergence est imputable à une différence de procédés de préparation, conduisant à des impuretés diverses en nature et en proportion. En lavant avec des solutions de plus en plus diluées de SO_4Na_2 , il passe à certains moments (surtout au début) des solutions claires de nuance ou d'intensité un peu différentes; mais les portions éluées principales sont parfaitement identiques des deux côtés au même instant. On observe même une *simultanéité tout à fait frappante* des maxima et des minima d'intensité des solutions recueillies. L'aspect final de la colonne d'adsorption est le même dans les deux cas. L'identité des 2 colorants est confirmée par la comparaison des rondelles prélevées dans les colonnes à la même hauteur, et des teintures sur coton faites avec les portions principales éluées en même temps, ainsi que par divers essais faits sur ces teintures (diazotation et copulation respectivement avec résorcine, β -naphtol, *m*-toluylènediamine, etc...).

Exemple 4. — Cherchant à reproduire un trisazoïque bleu substantif dont la constitution n'est que partiellement connue, on hésite entre 2 formules isomères différant seulement par la position des substituants dans le copulant final. Les colorants synthétisés selon ces deux formules sont de nuances voisines et se rapprochent également du type à reproduire. Les propriétés de solidité des 3 colorants sont tout à fait semblables. Des chromatographies comparatives vont permettre de trancher la question: elles montrent une différence considérable entre le type et l'un des colorants synthétiques. Avec celui-ci, l'élution du bleu

commence à peine lors du lavage par SO_4Na , à 0,5 0/0 + CO_2Na , 0,020/0, et ne devient appréciable qu'au lavage par CO_2Na , 0,02 0/0 sans sulfate; tandis qu'avec le type on l'observe dès le lavage par SO_4Na , 2 0/0. Par contre le parallélisme des éluions est très concluant entre le type et le colorant synthétique.

Essais de chromatographies sur diverses fibres textiles.

Quelques opérations ont été faites avec un *coton mercerisé* (rondelles de tissu préparées selon la même technique). Deux essais parallèles, l'un avec le coton ordinaire, l'autre avec le coton mercerisé, ont montré les différences suivantes : 1° Le coton mercerisé est plus perméable, le débit d'écoulement à travers cette fibre serait plus rapide si on ne le ralentissait à l'aide d'une pince à vis pour le régler à l'allure de l'essai témoin; 2° comme il était à prévoir, à débit égal, les zones colorées descendent moins vite dans le cas du coton mercerisé parce que l'adsorption est plus forte.

On a également essayé la *rayonne viscose*. La comparaison avec le coton montre, comme dans le cas précédent, une plus grande perméabilité. A part cela, la viscose se comporte de façon analogue au coton; son emploi peut être utile avec certaines catégories de colorants.

A priori, la chromatographie sur *laine* semblait devoir présenter un intérêt plus général. On pouvait l'envisager pour la plupart des colorants ne se prêtant pas à la chromatographie sur coton. Des essais ont été faits avec des rondelles découpées dans une gabardine de laine. L'un des plus intéressants a été effectué sur le mélange bleu marine de colorants acides mentionné à l'exemple 2 ci-dessus. On a imprégné au préalable les rondelles dans l'acide acétique à 1 0/0. Sur la colonne d'adsorbant ainsi préparée et chauffée à 85-87°, on a versé une solution chaude du mélange de colorants. On a lavé ensuite successivement avec des solutions de p^H croissant : 1° Acide acétique à 1 0/0; 2° eau pure; 3° acétate de sodium à 2 0/0; 4° borate de sodium à 0,2 0/0; 5° borate à 1,6 0/0 + carbonate à 0,02 0/0; 6° borate à 1 0/0 + carbonate à 0,05 0/0. Le colorant bleu du triphénylméthane a été désorbé par le lavage au borate à 0,2 0/0; le rouge est finalement resté dans la colonne.

L'emploi de la laine selon cette technique a donné dans plusieurs cas des séparations intéressantes. Mais, par suite de l'aptitude de la laine à former avec les colorants de véritables combinaisons chimiques, les colorants restent parfois fortement fixés à la partie supérieure de la colonne, d'où il est souvent impossible de les désorber même par un lavage alcalin qui, d'autre part, dégrade rapidement la laine. Cette particularité limite l'utilisation de cette fibre en chromatographie. L'emploi du coton est préférable, dans tous les cas où il est possible.

(Laboratoire de Recherches de la Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis.)

N° 45. — Sur la lignine dite : originelle : (1) et l'éthanol-lignine, d'épicéa; par MM. A. GUILLEMONAT et P. TRAYNARD.

(15.11.1941.)

La lignine dite « originelle » obtenue par Brauns (2), par simple extraction du bois à l'alcool, a été reproduite. Les données analytiques concordent et plaident par suite en faveur d'un corps pur; elles sont par contre en désaccord avec la formule proposée par Brauns. L'action du sulfocyanogène a montré qualitativement, l'existence de doubles liaisons. Sur l'éthanol-lignine obtenue par les procédés habituels, il a été effectué les dosages des groupes méthoxyles et éthoxyles, ainsi qu'une cryoscopie dans le camphre. Les résultats analytiques, qui restent constants quelle soit la durée du traitement éthanolytique, s'accordent parfaitement bien avec la formule: $C_{22}H_{22}O_{11}$ (OC_6H_5), (OCH_3). L'introduction du groupement éthoxyle lors de l'éthanololyse du bois est donc plus importante qu'on ne le supposait jusqu'alors, et l'étude de la lignine résiduelle montre par ailleurs que ce traitement modifie considérablement le bois.

Le bois d'épicéa a été soumis aux traitements successifs suivants :

1° Une extraction au mélange alcool-benzène (1/1) qui a fourni outre les produits résineux habituels, la lignine, dite « originelle » de Brauns (2).

2° Une éthanolyse de 40 heures par l'alcool éthylique bouillant contenant 3 0/0 d'acide chlorhydrique (3), ce qui a fourni l'éthanol-lignine n° I.

3° Une seconde éthanolyse, analogue à la précédente, qui a donné l'éthanol-lignine n° II.

4° Une hydrolyse par l'acide sulfurique à 72 0/0, selon la technique de Klason, qui a fourni une lignine « sulfurique ».

Enfin, des eaux ayant servi à précipiter de leurs solutions alcooliques les deux éthanol-lignines, nous avons extrait, au moyen du benzène, des huiles provenant de la décomposition de la lignine (3).

Le bois traité provenait d'un tronc d'épicéa de 15 ans, il avait été réduit en farine fine et sa teneur en lignine était de 24,8 à 25 0/0. Une série d'opérations conduites avec 1.000 g de bois a donné :

Produits obtenus	Quantités en g	0/0 par rapport à la lignine totale
Lignine originelle	4	1,6
Éthanol-lignine I	18	7,2
Éthanol-lignine II.....	8	3,2
Huiles	45	18
Lignine sulfurique.....	235	94

On a donc obtenu plus de lignine que le bois n'en comportait, ce qui peut s'expliquer par la fixation au cours de l'éthanololyse de

groupements éthoxyles, et par le fait que l'éthanol-lignine n° II et la lignine sulfurique sont loin d'être des lignines pures. Les données analytiques les concernant sont en effet :

	C 0/0	H 0/0	O 0/0 de OOCH_3	O 0/0 de OC_2H_5
Ethanol-lignine II.....	58,6	5,7	6,1	0,7
Lignine sulfurique.....	59,2	5,0	2,8	Indosé

Ces chiffres sont nettement anormaux pour des lignines, les teneurs en carbone sont très basses, ainsi que celles en oxygène oxydique. D'autre part, ces substances ne donnent pas les phénol-lignines correspondantes. Il semble donc que ces produits proviennent soit d'une dégradation profonde de la lignine, soit même d'une transformation des composés polysaccharidiques (4). Dans ces conditions, nous ne leur avons pas accordé grande attention et n'avons étudié un peu en détail que l'éthanol-lignine n° I et la lignine dite originelle.

Lignine « originelle ». — La masse résineuse extraite du bois par le mélange alcool-benzène est dissoute dans le dioxane et ensuite précipitée dans l'éther. Il se dépose un produit amorphe de couleur brune qui est purifié par plusieurs dissolutions et reprécipitations. C'est la lignine que Brauns appelle « originelle ».

Voici, comparées avec celles de Brauns, les données analytiques que nous avons obtenues :

	C 0/0	H 0/0	OCH ₃ 0/0
	63,3	5,4	14,9
Résultats de Brauns.	63,62-63,89	6,07-6,20	14,9-14,7

L'accord n'est pas trop mauvais pour des lignines extraites l'une d'un bois français, l'autre d'un bois américain et probablement de variétés différentes. Cette lignine originelle est donc reproductible. Il convient de signaler que les résultats de l'analyse sont en contradiction avec la formule $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_8 (\text{OCH}_3)_4 (\text{OH})_4 \text{C} = \text{O}$, proposée par Brauns, qui exige C 0/0 65,7 H 0/0 5,7.

Cette lignine donne une réaction colorée avec la phloroglucine, mais pas avec le phénol. Traitée par la résorcine sulfurique en solution dans le dioxane, elle fournit une coloration violette. Cette réaction est donnée par les acétals.

Pour décélérer les doubles liaisons nous avons tenté de déterminer l'indice de sulfocyanogène. Le sulfocyanogène donnant des produits de substitution avec les phénols libres, nous avons bloqué les oxhydriles phénoliques par un traitement au diazométhane. Il s'est élevé cependant une grande difficulté du fait de l'instabilité du sulfocyanogène dans le dioxane, même rigoureusement anhydre. Il nous a donc fallu procéder par comparaison. Les résultats sont les suivants :

	Titres en sulfocyanogène	
	Au début	24 h. après
Solution témoin.....	3,75 N	1,88 N
Solution contenant 0,282 g de lignine..	3,75 N	1,15 N

Il en résulte que la lignine originelle a fixé du sulfocyanogène, mais l'on ne peut en tirer qu'un résultat qualitatif : la lignine originelle possède une ou plusieurs doubles liaisons.

Ethanol-lignine I. — La solution alcoolique d'éthanol-lignine est concentrée sous pressions réduite et précipitée par l'eau. La poudre brune obtenue est purifiée par plusieurs dissolutions et reprecipitations. Les données analytiques la concernant sont :

C 0/0 64,2 H 0/0 6,3 O 0/0 (de OCH_3) 4,6 O 0/0 (de OC_2H_5) 3,9

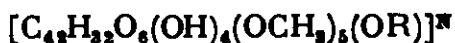
On remarque que le rapport entre les oxygènes méthoxylés et éthoxylés est sensiblement 6/5, on en déduit pour la plus petite unité élémentaire la formule :



de masse égale à 2002, qui exige C 0/0 64,17 H 0/0 6,29 O 0/0 de OCH_3 4,79 O 0/0 de OC_2H_5 3,99. Or, cette lignine est soluble dans le camphre et une cryoscopie a fourni pour masse moléculaire le chiffre de 2000 l'erreur pouvant être de 300. Il semblerait donc que l'on soit en présence d'un corps pur, d'autant que les données analytiques restent les mêmes quelle que soit la durée de l'éthanololyse, nous avons en effet obtenu les résultats suivants :

	C 0/0	H 0/0
Après 40 heures d'éthanololyse	64,2	6,3
Après 10 heures	64,12	6,27
Après 2 heures	64,14	6,35

Mais une telle affirmation serait malgré tout un peu imprudente. Hibbert et Brauns (5) ont donné pour les lignines extraites au moyen d'un alcool contenant de l'acide chlorhydrique, la formule générale :



D'après de récentes déterminations (6), la masse moléculaire de la méthanol lignine serait de 3900 ± 300 , ce qui fixe à 4 le coefficient N. Nos résultats sont, comme on le voit, différents ; signalons qu'ils se rapprochent de ceux obtenus par Hägglund et Urban (7) pour la pentanol lignine, dans laquelle le rapport $\frac{\text{OCH}_3}{\text{OC}_2\text{H}_5}$ était égal à 1.

Conclusions. — Il résulte des faits précédents :

1° Que la lignine dite « originelle » de Brauns est une substance reproductible avec des données analytiques sensiblement constantes et que l'action du sulfocyanogène semble y indiquer la présence de liaisons éthyléniques.

2° Que lors de l'éthanololyse du bois d'épicéa l'introduction de groupements éthoxyles est beaucoup plus importante qu'on ne le supposait jusqu'alors.

3° Que l'éthanol lignine est soluble dans le camphre et qu'une cryoscopie dans ce solvant fournit une masse moléculaire de

2000 $\pm$ 300 en parfait accord avec les autres données analytiques mais à peu près deux fois moindre que les récentes déterminations.

4° Que la lignine résiduelle est profondément dégradée, ce qui montre que l'éthanolyse modifie profondément le bois.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Nous traduisons par originelle le terme anglais „ native „.
- (2) BRAUNS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, p. 2120.
- (3) CRAMER, HUNTER et HIBBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, p. 509.
- (4) HILPERT et WISSELINCK, *Berichte*, 1936, 69, 680.
- (5) BRAUNS et HIBBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, p. 4720.
- (6) LONGBOROUGH et STAMM, *J. Phys. Chem.*, 1936, 40, 1113.
- (7) HÄOGLUND et URBAN, *Cellulose Chemie*, 1927, 8, 69.

Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure.

N° 46. — Méthode simple de synthèse des 2-5 dicétopipérazines (Anhydrides des acides α -aminés); par C. SANNIÉ.

(28.11.1941.)

Depuis que Th. Curtius (1), en 1883, a montré que le glycollate d'éthyle se décompose spontanément en donnant naissance à son anhydride, la 2.5-dicétopipérazine, bien peu de méthodes nouvelles de synthèse de ces corps ont été étudiées.

Le travail le plus important est celui de C. Maillard (2) qui, à la suite d'une observation de Balbiano et Trasciatti (3), en chauffant plusieurs heures une solution aqueuse de glycolle au sein du glycérol à 170°, a obtenu comme produit principal de la condensation l'anhydride correspondant. Mais, en même temps que se forme cet anhydride, d'autres produits de condensation apparaissent, les uns solubles, les autres insolubles dans l'eau, et la séparation du produit cherché d'avec la glycérine et les autres substances formées est très pénible.

Maillard a appliqué cette méthode à la sarcosine, à la leucine et à l'alanine, et est parvenu à obtenir, en mélangeant des aminoacides différents et en les chauffant dans le glycérol, les anhydrides mixtes correspondants. Le seul cas dans lequel la méthode puisse, d'après Maillard lui-même, constituer un procédé pratique de préparation est celui de la cycloalanyl-alanine, qu'il a obtenue au cours d'une expérience avec un rendement de 60 0/0.

La principale difficulté dans la méthode de Maillard réside dans l'élimination du glycérol, qui entraîne des pertes considérables, est toujours laborieuse et n'est jamais complète. C'est ce qu'a

(1) Th. CURTIUS, *Ber.*, 1883, 16, 753; Th. CURTIUS et Fr. GEBEL, *J. f. prakt. Chem.*, 1888, N. F., 37, 150.

(2) L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, 1 vol., Paris, Masson, 1913.

(3) L. BALBIANO et D. TRASCIATTI, *Ber.*, 1900, 33, 2323 et 3901, 34, 1501.

bien mis en évidence Blanchetière (4) au cours de ses synthèses des anhydrides de l'acide glutamique.

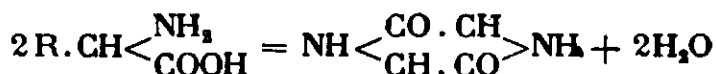
Maillard supposait que la formation des 2.5-dicétopipérazines dépendait d'une estérification préalable de l'acide α -aminé par le glycérol. Mais le simple chauffage à sec des acides aminés suffit, comme l'a montré en particulier Abderhalden, à réaliser l'union de 2 molécules en une dicétopipérazine; le rôle du glycérol n'est donc peut-être pas essentiel. Nous avons cherché à le remplacer par un autre solvant qui n'en présente pas les inconvénients.

Après de nombreux essais, nous avons réussi à mettre au point une méthode générale de synthèse des 2.5-dicétopipérazines, simples ou mixtes, qui est extrêmement simple et paraît, tout au moins pour la série aliphatique, absolument générale.

Cette synthèse était déjà utilisée dans notre laboratoire depuis plus de deux ans, lorsque parut un travail de Lichtenstein (5), annonçant qu'il pouvait obtenir les anhydrides des acides α -aminés par chauffage des *peptides* dans le β -naphthol à 135-150°, pendant trois heures. Mais cet auteur signale que si les di- ou les tripeptides s'anhydrisent dans ces conditions, les acides α -aminés ne réagissent pas.

La méthode consiste à chauffer directement les acides aminés au sein du glycol éthylénique, à sa température d'ébullition, à chasser le glycol par distillation dans le vide, et à purifier l'anhydride par recristallisation.

La réaction est une anhydrisation par perte de $2\text{H}_2\text{O}$ entre 2 molécules d'acide aminé :



En réalité, ces « anhydrides » n'ont rien de commun avec les anhydrides d'acides du type $\text{R}.\text{CO}.\text{O}.\text{CO}.\text{R}$, et il est préférable de les désigner soit comme dérivés de la 2.5-dicétopipérazine, soit en suivant les indications de Maillard, comme des cyclo-aminoacides (cycloglycyl-glycines).

* * *

Maillard lui-même, et tous les auteurs qui ont utilisé sa technique, dissolvaient les acides aminés dans le minimum d'eau bouillante, puis y ajoutaient le glycérol. Dans nos premiers essais nous avons suivi ces indications; voici comment nous opérons pour l'alanine :

20 g d'alanine sont dissous dans le minimum d'eau bouillante, soit 50 cm³; on ajoute 120 g de glycol et l'on place au bain d'air que l'on commence à chauffer. Après 30 minutes, la température atteint 100°, l'eau commence à s'éliminer, et l'odeur des vapeurs est très caractéristique. Après une heure de chauffage la température est de 170° et les vapeurs qui s'échappent du ballon, épaisses

(4) A. BLANCHETIÈRE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, **31**, 1052.

(5) N. LICHTENSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 560.

et blanches, ont toujours la même odeur. La solution commence à se troubler. Au bout de 1 h. 1/2 de chauffage la température est de 170° à 175°, l'eau a disparu, et beaucoup d'acide aminé se dépose. Après 2 heures, l'acide aminé précipité se redissout, la solution jusqu'alors incolore passe au jaune foncé. Un essai avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est positif et montre qu'il y a encore de l'acide aminé non cyclisé.

Au bout de 5 heures de chauffe à 175°, la solution a pris une teinte madère, mais la réaction à l'hydrate d'oxyde de cuivre paraît être négative. On continue le chauffage pendant encore 1 heure et on laisse refroidir à la température du laboratoire. Le lendemain, la solution est envahie par une masse d'aiguilles fines, que l'on essore et qu'on lave avec un peu d'alcool refroidi et d'éther; on obtient ainsi 10,5 g d'un produit légèrement jaunâtre.

On ajoute à la solution dans le glycol l'alcool de lavage, et l'on distille sous pression réduite; l'alcool passe au-dessus de 100° et le glycol à 110°, sous 18 mm. Il reste dans le ballon une substance souillée par une résine brune; le tout est dissout dans l'alcool et refroidi dans la glace. Il ne tarde pas à se faire un précipité (2,5 g) que l'on sépare, qu'on lave avec un peu d'alcool absolu glacé et d'éther, et que l'on sèche. L'anhydride ainsi obtenu est recristallisé en le dissolvant dans l'alcool à 95° à l'ébullition, et en le faisant recristalliser de l'alcool. On obtient ainsi 11,2 g d'un produit parfaitement pur, donnant à l'analyse 19,77 0/0 d'azote et 2,2 g d'un produit moins pur donnant à l'analyse 19,38 et 19,26 0/0 d'azote (calculé N 0/0 pour l'anhydride d'alanine ou 3.6-diméthyl 2.5-dicétopipérazine = 19,72). Le rendement est donc de 70,2 0/0 en produit pur et 6,27 0/0 en produit moins pur.

Voici les rendements obtenus, dans les mêmes conditions, pour les autres acides aminés essayés :

2.5-dicéto 3.6-diéthylpipérazine (cyclo-norbutalanylbutalanine) 52,6 0/0 de produit pur, 4 0/0 de produit moins pur. Fraction pure = N 0/0, 16,48, 16,44, 16,46, 16,39 (calculé 16,47 0/0).

2.5-dicéto 3.6-dipropylpipérazine (cyclo norvalyl-norvaline) 55,5 0/0 de produit pur, 9,5 0/0 en produit moins pur. Fraction pure = N 0/0: 14,06, 14,09, 14,12, 14,13 (calculé 14,13).

2.5-dicéto 3.6-diisopropylpipérazine (cyclo-valyl-valine): 47,3 0/0 de produit pur, 10 0/0 de produit moins pur, 7 0/0 d'acide non cyclisé. Fraction pure = N 0/0: 14,28, 14,23, 14,13 (calculé 14,13).

* * *

Nous nous sommes alors demandé si la suppression de l'eau dans laquelle on dissolvait l'acide aminé ne modifiait pas notablement les conditions de la réaction.

Les acides α -aminés de la série grasse sont à peu près complètement insolubles à froid dans le glycol. Lorsque l'on ajoute ce dernier à la solution aqueuse d'un acide aminé, on obtient un liquide incolore et limpide. A mesure que le chauffage se poursuit, l'eau s'évapore et lorsque la température atteint 170-175°, le liquide se trouble et beaucoup d'acide aminé se dépose. Puis,

à mesure que l'on chauffe, le trouble disparaît et tout se redissout, bien que la réaction avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$ reste positive, montrant que l'acide aminé n'est pas complètement transformé.

On pouvait donc penser que l'addition d'eau préconisée par tous les auteurs est plus nuisible qu'utile, et c'est bien ce que nous avons vérifié. En l'absence d'eau la réaction est beaucoup accélérée, les rendements sont en général meilleurs et les opérations simplifiées. Le chauffage peut être rapide; il est inutile d'employer un bain d'air, et l'on peut chauffer directement le glycol à feu nu jusqu'à son point d'ébullition. Il suffit de placer sur le ballon un tube ascendant empêchant son évaporation trop rapide.

L'acide aminé est mis en suspension dans 6 fois son poids de glycol anhydre, dans lequel il est tout à fait insoluble. La suspension est placée dans un petit ballon muni d'un tube ascendant servant de réfrigérant, et l'on chauffe doucement, jusqu'à l'ébullition du glycol. Au bout d'environ 5 minutes, on voit l'acide aminé se dissoudre complètement. Le chauffage et l'ébullition sont continués pendant 35 à 60 minutes, après quoi la réaction est terminée.

Comme nous l'avons dit plus haut, la solution glycolique reste une nuit à la glacière; on sépare la plus grande partie de l'anhydride qui a cristallisé, presque toujours complètement pur. On peut du reste facilement le purifier si besoin est, par recristallisation dans l'alcool. La solution mère glycolique est évaporée à sec sous pression réduite et le résidu, recristallisé dans l'eau, l'alcool et l'acétone, fournit une nouvelle fraction un peu moins pure que la précédente.

Les rendements sont en général de 60 à 70 0/0, dont 50 0/0 correspondent au produit pur de premier jet, et 10 à 20 0/0 à l'anhydride moins pur provenant des solutions mères.

2.5-dicéto 3.6-diméthylpipérazine (cycloalanylalanine) : rendement total 70,2 0/0, dont 50,2 0/0 en produit pur (N 0/0 : 19,78 et 19,71; calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$: 19,72) et 20 0/0 en produit moins pur.

2.5-dicéto 3.6-diéthylpipérazine (cyclo norbutalanyl-butalanine) : rendement total 72,8 0/0 dont 55,8 0/0 en produit pur (N 0/0 : 16,84 et 16,51, calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ = 16,47) et 17 0/0 de produit moins pur.

2.5-dicéto 3.6-di-n-propylpipérazine (cyclonorvalyl-norvaline) : rendement total, 63,8 0/0, dont 52 0/0 de produit pur (N 0/0 : 14,07 et 14,16; calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$ = 14,13) et 11,8 0/0 de produit moins pur.

2.5-dicéto 3.6-diisopropylpipérazine (cyclo valyl-valine) : rendement total, 56,8 0/0, dont 47,3 de produit pur (N 0/0 : 14,09 et 14,08; calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$ = 14,13) et 9,5 de produit moins pur.

2.5-dicéto 3.6-di-isobutylpipérazine (cycloleucyl-leucine) : rendement en produit pur, 40 0/0 (N 0/0 : 12,34 et 12,38, calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$ = 12,38).

Toutes ces expériences ont été faites sur 5 g d'acide, le chauffage ayant duré entre 30 et 60 minutes.

Essai avec le glyocolle.

Il était intéressant de voir si le chauffage du glyocolle au sein du glycol aboutissait, comme avec le glycérol, à des produits accessoires plus ou moins insolubles.

5 g de glycolle sont mis en suspension dans 30 cm³ de glycol dans un petit ballon. On chauffe à feu nu; l'acide se dissout peu à peu et la dissolution est complète bien avant que l'on ait atteint la température d'ébullition du glycol (195°). Au bout de quelques minutes de chauffage on observe tout à coup une vive effervescence; l'anhydride se forme et c'est l'eau d'anhydrisation qui se dégage. On continue le chauffage jusqu'à l'ébullition du glycol — en tout 10 minutes. La solution est très colorée, mais tout l'acide aminé a disparu et il n'est plus possible d'obtenir son sel caractéristique avec le cuivre.

Le glycol est ensuite évaporé sous pression réduite, le résidu coloré repris par l'eau, décoloré par le charbon, la solution aqueuse évaporée dans le vide jusqu'à un petit volume, puis additionnée d'alcool. Après une nuit à la glacière, on obtient 1,7 g d'anhydride pur. Par concentration de la solution mère qui cristallise encore on obtient 0,6 g d'un produit un peu coloré puis, par évaporation à sec on arrive encore à obtenir 0,20 g de substance moins pure. Le rendement est donc de 45,53 0/0 en produit pur (N 0/0 25,07-24,70, calculé pour $C_4H_6N_2O_2 = 24,56$), et de 21,43 0/0 en produit moins pur qu'il serait possible de purifier davantage.

Ainsi la condensation s'effectue avec le glycolle comme avec les autres acides aminés, et la méthode que nous préconisons peut servir à la préparation rapide et simple de la 2.5-dicétopipérazine elle-même. Mais les multiples essais que nous avons fait avec cet acide aminé nous ont montré que l'on obtenait, dans les eaux mères, un mélange de plusieurs substances. Il ne semble donc pas y avoir de différence fondamentale entre le chauffage au sein du glycol ou en présence de glycérol.

Par contre, et comme les expériences de Maillard et de Fischer le laissaient prévoir, nous avons vérifié qu'il se produisait une racémisation complète, si l'on part d'un acide aminé actif.

* * *

Les résultats sont tout différents si l'on emploie un acide aminé à carbone quaternaire, comme l'acide α -aminoisobutyrique ou l'acide α -aminométhyléthylacétique. Le début de la réaction ne diffère apparemment en rien de ce que l'on observe avec les autres acides α -aminés. Mais, contrairement à ces derniers, l'acide aminé ne se dissout pas complètement, et la réaction avec l'hydrate d'oxyde de cuivre reste toujours positive malgré 6 et même 8 heures de chauffage à 170-180°. De plus, la coloration des solutions est beaucoup plus intense, et même tout à fait noire. Si l'on place la solution de glycol après chauffage à la glacière pendant plusieurs jours, il se forme un précipité d'acide aminé non altéré.

Avec l'acide α -aminoisobutyrique, l'évaporation à sec sous pression réduite de la solution glycolique laisse un résidu résineux qui, traité par l'alcool, donne une faible quantité de produit blanc.

Avec l'acide α -aminométhyléthylacétique, il nous a été impossible d'obtenir d'anhydride à partir de la résine.

Il semble donc que les acides α -aminés à carbone quaternaire

ne puissent pas, contrairement aux autres α -aminoacides de la série grasse, se cycliser en anhydrides au sein du glycol.

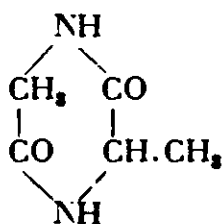
* * *

Préparation des anhydrides mixtes.

Nos premiers essais ont été faits avec un mélange de glycolle et d'alanine. Nous nous sommes rapidement aperçu que c'était là un choix peu judicieux, ce que l'on aurait pu prévoir étant donné la différence de vitesse de cyclisation de ces deux corps. On arrive cependant dans ce cas au cyclopeptide mixte par l'artifice suivant :

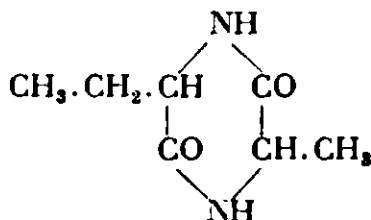
5 g d'alanine sont mis en suspension dans 60 cm³ de glycol, puis chauffés lentement à feu nu dans un petit ballon; à 180° l'alanine est complètement dissoute en une solution limpide et presque incolore; on ajoute à cette solution chaude 4 g de glycolle qui se dissolvent instantanément. On continue le chauffage; l'effervescence observée pendant la cyclisation du glycolle ne se produit pas, et l'on atteint ainsi l'ébullition du glycol. Peu à peu la solution se colore, et au bout de 10 minutes elle est d'un rouge brun très foncé. Le chauffage dure 25 minutes; à ce moment la réaction avec l'hydrate d'oxyde de cuivre est négative.

On chasse alors le glycol à sec dans le vide; le résidu est repris par l'alcool, laissé 24 heures à la glacière, et l'on obtient 4,8 g d'un produit un peu coloré. Par cristallisation dans l'alcool, on sépare facilement deux fractions: la première qui renferme 23,0 et 23,15 0/0 d'azote, est constituée par un mélange d'anhydride de glycolle et d'anhydride de glycyl-alanine (N 0/0 calculé pour C₅H₈N₂O₃ 22,05) et une deuxième fraction de 8,8 g constituée par de la cyclo-alanyl-glycine ou 2.5-dicéto-3-méthylpipérazine :



N 0/0 : 22,02; 22,01 Calculé 22,05

Cyclo-alanyl-butalanine (2.5-dicéto-3-méthyl-6-éthylpipérazine :

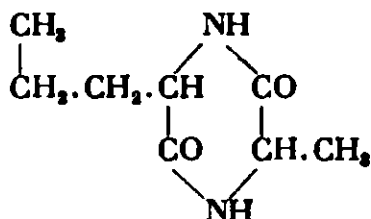


Un essai effectué sur des quantités équimoléculaires dans 100 cm³ de glycol dure 55 minutes, au bout desquelles la réaction avec l'hydrate de cuivre est négative.

Le rendement est de 62 0/0 en produit presque complètement pur : (N 0/0 : 18,17 et 18,03, calculé pour $C_7H_{12}N_2O_2 = 17,95$) et 8,5 0/0 de produit impur et coloré.

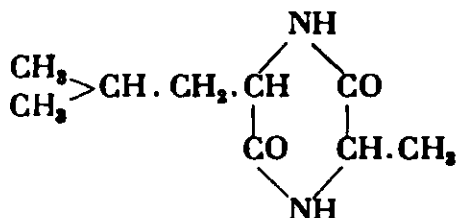
L'anhydride est très soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'acétone et l'éther. Sa purification est donc facile.

Cyclo-alanyl-norvaline (2.5-dicéto-3-méthyl-6 *n*-propylpipérazine) :



Elle s'obtient avec un rendement de 60,2 0/0 en produit pur (N 0/0 = 16,30 et 16,39, calculé pour $C_8H_{14}N_2O_2 : 16,48$) et 8,6 0/0 de produit moins pur.

Cyclo-alanyl-leucine (2.5-dicéto-3-méthyl-6-isobutylpipérazine) :



Le chauffage à l'ébullition de la solution glycolique a duré 1 h. 25, en laissant évaporer environ la moitié du glycol. Après refroidissement, on dilue par environ 3 volumes d'acétone, et l'on place 18 heures à la glacière. On obtient ainsi une première fraction assez pure. Le rendement est de 60,5 0/0 mais le produit est assez impur (N 0/0 : 16,06 et 15,76, calculé pour $C_8H_{16}N_2O_2 : 15,22$) et doit être recristallisé.

Au cours de la synthèse de ces deux derniers produits, nous nous sommes heurtés dans l'évaporation du glycol à la formation d'une mousse abondante qui rendait difficile la distillation sous vide. On peut éviter cet écueil en distillant le glycol à la pression ordinaire jusqu'à un résidu de 10 à 15 cm³ de solvant; on ajoute ensuite 100 cm³ d'acétone et 25 cm³ d'éther, et l'on laisse à la glacière; après avoir séparé tout le précipité cristallisé, on chasse au bain-marie tous les solvants sauf le glycol, et ce qui reste de glycol peut alors être évaporé dans le vide sans mousser.

Avec la leucine, la mousse apparaît même dans l'ébullition à pression ordinaire, et il faut prendre de grandes précautions pour éviter les pertes.

La méthode de synthèse des 2.5-dicétopipérazines que nous préconisons est d'ordre tout à fait général. Elle permet d'obtenir avec des manipulations très simples et des rendements convenables les anhydrides simples ou mixtes des acides α -aminés de la série aliphatique. Nous nous réservons son application aux acides α -aminés de la série aromatique et aux autres acides aminés

biologiquement importants, et nous proposons de poursuivre l'étude des dicétopipérazines ainsi synthétisées.

CONCLUSION.

On peut synthétiser avec la plus grande facilité les 2.5-dicétopipérazines (cycloglycyl-glycines simples ou mixtes dérivées des acides α -aminés) en les chauffant pendant un temps variant entre 10 et 60 minutes au sein du glycol bouillant, sans addition d'eau. On laisse ensuite à la glacière pendant une nuit, et recueille le précipité qui a cristallisé; ce précipité est constitué par la dicétopipérazine sensiblement pure. Une fraction moins pure peut être isolée des eaux mères.

Avec des acides aminés actifs la racémisation est totale. Les acides aminés dans lesquels le carbone α -aminé est quaternaire, comme l'acide α -amino-isobutyrique ou l'acide α -aminométhyl-éthylacétique, ne donnent pas de dicétopipérazines dans ces conditions.

N° 47. — Études sur l'acétylation des celluloses; par MM. L. CLÉMENT et C. RIVIÈRE.

(27.11.1941.)

De nombreux facteurs entrent en jeu dans l'acétylation de la cellulose, certains ont été étudiés dans ce travail.

a) Étude de la concentration sulfurique : (rapport sulfurique cellulose constant). La vitesse de saponification est une fonction linéaire de cette concentration.

b) Étude du rapport sulfurique cellulose (la concentration sulfurique étant constante).

La vitesse de saponification n'est pas affectée par les variations de ce rapport, mais il n'en est pas de même pour l'apparition de la solubilité dans l'acétone.

c) Études de concentrations et de rapports sulfurique très faibles et très élevés.

d) Étude des concentrations d'eau pour la phase saponifiante. La vitesse de saponification augmente avec la concentration entre certaines limites.

e) Étude des durées de prétraitement de la cellulose. La vitesse de saponification n'est pas affectée par la durée du prétraitement, seules les viscosités et les apparitions de solubilité acétonique y sont liées.

f) Étude des catalyseurs sulfonitriques.

g) Étude du rapport anhydride : cellulose.

Le degré d'acétylation initial croît avec ce rapport.

h) Étude de la concentration du bain en cellulose.

Sous certaines conditions de concentration sulfurique, le degré d'acétylation augmente avec la concentration cellulosique.

Au cours de ce travail, il apparaît à plusieurs reprises que la solubilité acétonique n'est pas conditionnée uniquement par le titre d'acide acétique fixé sur l'acétocellulose.

L'importance des réactions parasites, telles que la sulfacétylation de la cellulose est grande et rend difficile de résumer sous forme d'équation de cinétique chimique aussi bien la phase acétylation que la phase saponification.

De nombreux facteurs entrent en jeu dans l'acétylation des celluloses et rendent ainsi cette réaction très complexe. Par exemple :

1° L'état de polymérisation de la cellulose de départ définie par sa viscosité cuproammoniacale.

2° La durée et la nature du prétraitement de ce coton avant acétylation (ce que l'on a convenu d'appeler hydrolyse de la cellulose).

3° Le rapport anhydrique acétique : cellulose, et le rapport cellulose : poids total du bain d'acétylation.

4° La nature du catalyseur, sa concentration, dans le bain d'acétylation et aussi le rapport catalyseur : cellulose.

5° La quantité d'eau ajoutée pour la saponification autrement dit la concentration en eau du bain acétylant dans la phase de mûrissage.

Enfin, les différents facteurs physiques : temps, température d'acétylation et de mûrissage.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de ces différents facteurs.

Pour débrouiller tout d'abord la question, nous avons d'abord adopté certaines conditions fixes.

La cellulose de départ a été toujours la même.

Le catalyseur choisi a été également le même, le prétraitement a été pratiqué dans les mêmes conditions. Voici d'ailleurs quelles sont les bases de départ :

Cellulose. — Nous avons utilisé un coton linter blanchi,

Provenance : Herculés Powder, dont les constantes analytiques sont :

Taux de graisse.....	0,2 0/0
Cendres.....	0,3 0/0
Insoluble, acide sulfurique.....	0,3 0/0
Indice de cuivre.....	0,3 0/0
Indice de potasse.....	8,2 0/0
Viscosité Schweitzer.....	340 secondes

Prétraitement ou hydrolyse :

La composition du bain de prétraitement a été :

Acide acétique 100 0/0.....	1.000 g
Acide sulfurique 66° Bé.....	8 cm ³ soit 14,7 g
Eau.....	8 g

Dans tous les essais, la température du bain de trempage a été maintenue à 22°C. et la durée de 24 heures. Cette durée a cependant fait l'objet d'une étude spéciale qui sera relatée.

Après ce temps, le coton est pressé jusqu'à ce qu'il retienne environ deux fois son poids de liquide hydrolysant.

Composition du bain acétylant :

Le catalyseur choisi a été l'acide sulfurique; on a fait varier les deux facteurs : concentration en SO_4H_2 dans le bain, et rapport $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{cellulose}}$.

Le rapport $\frac{\text{anhydride acétique}}{\text{cellulose}}$ a été choisi constant et égal à 10 pour toute cette première série d'essais.

C'est donc en faisant varier les quantités d'acide acétique de dilution ou les quantités de coton que l'on peut arriver à établir chacune des conditions de concentration ou de rapport choisies pour l'étude.

Saponification :

Dans chaque cas on a tout d'abord calculé la quantité d'eau nécessaire pour saturer l'excès d'anhydride acétique non employé pour l'acétylation.

Après l'addition de cette quantité d'eau, on calcule également la quantité nécessaire pour assurer l'hydrolyse des groupements acétyls depuis la teneur maximum théorique de 62,5 0/0 d'acide acétique fixée sur l'acétate jusqu'à une teneur arbitrairement choisie de 52 0/0.

Lorsque cette eau est ajoutée, par convention nous dirons qu'il n'y a pas d'excès d'eau, donc que la concentration en eau d'excès est nulle.

Pour certains essais, un excès d'eau sera au contraire ajouté.

Les mûrissages ont tous été faits à la température de 26° en chambre thermostatique et pendant 384 heures.

Méthode d'étude.

Pour tous ces cas, les essais suivants sont effectués :

1° Détermination de la viscosité de la solution acétique avant mûrissage.

2° Toutes les 24 heures, mesure de la viscosité.

3° Examen du commencement de la solubilité dans l'acétone.

4° Après précipitation, détermination de la viscosité de l'acétate obtenu en solution à 20/0 dans l'acétone et dans l'acide acétique.

5° Détermination du taux d'acide acétique fixé.

6° Examen du rythme de la précipitation fractionnée par l'eau d'une solution acétonique de l'acétate.

7° Graphiques des viscosités en fonction du temps, perte 0/0 de viscosité.

Les mesures de viscosité ont été faites au viscosimètre écoulement de Baume à la température d'ébullition de l'éther sulfurique.

I. — *Eludes de l'influence des variations de la concentration sulfurique totale.*

(Le rapport $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{cellulose}}$ étant constant).

Dans cette série d'essais, seule la concentration des bains en acide sulfurique varie; le rapport de SO_4H_2 à la cellulose restant constant et égal sensiblement : 0,0768. Nous avons choisi ce rapport parce qu'il est à peu près celui des acétylations industrielles.

Toutes les conditions d'acétylation sont les mêmes, soit : prétraitement 24 heures, durée de mûrissage 384 heures à 26°.

Pour la saponification, après avoir calculé pour chaque essai la quantité d'eau nécessaire pour saturer l'anhydride acétique d'excès et pour assurer la rétrogradation de l'acétate, un poids d'eau supplémentaire calculé dans chaque cas a été ajouté pour que la concentration de cette eau d'excès soit de 2,2 0/0 environ du poids total du bain.

Les concentrations étudiées ont été :

0,064. — 0,093. — 0,178. — 0,334. — 0,47 pour 100 g de bain.

Dans le tableau des résultats qui suit, ainsi que dans la série des tableaux analogues, nous avons, pour simplifier, adopté les abréviations suivantes :

C est la concentration totale sulfurique.
 R le rapport sulfurique-cellulose.
 Ho la viscosité de la pâte d'acétylation au départ avant mûrissage.
 Hf la viscosité de la pâte d'acétylation à la fin du mûrissage.
 CHUTE la chute 0/0 de viscosité.
 V 1 la viscosité à 2 0/0 de l'acétate obtenu dans l'acétone
 V 2 la viscosité à 2 0/0 de l'acétate obtenu dans l'acide acétique 100 0/0.
 TITRE le taux d'acide acétique fixé 0/0.

Les chiffres de viscosité sont exprimés en viscosités C. G. S. et calculés d'après la formule $V = Kdt$ dans laquelle,

V : est la viscosité.

t : le temps d'écoulement à 35° C.

d : la densité de la solution à 35° C.

K : constante du tube.

Tableau des résultats.

Essais	C	R	Ho	Hf	Chute	V 1	V 2	Titre
1	0,064	0,0768	0,0409	0,0409	0	Insol.	0,0964	55,4
2	0,093	0,0768	0,2194	0,1792	17	Insol.	0,1593	55,5
3	0,178	0,0768	1,2395	1,0005	17	0,03517	0,1167	58,1
4	0,346	0,0768	5,027	2,6107	48	Insol.	0,12474	47,4
5	0,487	0,0768	9,900	floculé	71	Insol.	Ins.	45,7

à 300 h.

Il convient tout d'abord de remarquer que les chiffres H_o ou H_f ne sont pas comparables entre eux, puisque les concentrations cellulose : bain des différents essais ne peuvent fatalement pas être les mêmes.

Ces concentrations cellulose : bain 0/0 sont :

Pour 1.....	0,68	0/0
— 2.....	1,25	0/0
— 8.....	2,50	0/0
— 4.....	5	0/0
— 5.....	6,6	0/0

Graphiques des viscosités.

Tous les graphiques de viscosités descendent assez régulièrement sans que l'on observe d'accidents plus importants que les erreurs d'observation possibles. La pente du graphique est d'autant plus forte que la concentration est elle-même plus élevée, seul l'essai n° 1 reste à pente à peu près nulle. L'essai n° 5 se prend brusquement en masse à l'heure 320, et la chute de viscosité vers 300 heures est élevée (71 0/0). En général, la chute de viscosité est assez importante entre l'heure 0 et l'heure 72, puis la pente s'établit ensuite régulièrement.

Apparition des viscosités acétoniques.

Cas des produits 1 et 2. — Ces produits précipités à 384 heures sont insolubles dans l'acétone, bien que titrant 55,5 0/0 d'acide acétique et ce titre correspond cependant à une bonne solubilité dans les acétates industriels. Mais dans ce type d'acétylation la concentration sulfurique est beaucoup plus élevée (environ 0,771), le rapport sulfurique étant cependant le même que dans les essais 1 et 2.

Il semblerait donc que le titre d'acétyl fixé ne conditionne pas à lui seul la solubilité acétonique, la dépolymérisation de l'agrégat cellulosique pour une concentration limite du catalyseur jouerait aussi un rôle important.

Pour les autres produits nous avons dressé le tableau suivant :

N° des acétates	Apparition-Solubilité acétonique	Solubilité acétonique à 884 h.	Solubilité dans l'alcool chaud à 884 h.
3	288	Soluble-limpide	Faiblement soluble
4	144 (cesse vers 312 h.)	Insoluble	Soluble
5	144	Insoluble	Soluble

Viscosités acétiques.

Les viscosités à 2 0/0 dans l'acide acétique ne présentent pas un intérêt spécial, dans ces essais puisque la viscosité dépend de la solubilité et par suite du taux d'acétylation.

Conclusions. — Il apparaît donc très nettement que la vitesse de saponification est une fonction de la concentration totale en acide sulfurique, le rapport SO_4H_2 : cellulose étant le même.

Cette fonction est pratiquement linéaire.

Pour les basses concentrations, la saponification se fait lentement, et même si elle conduit à des titres d'acide acétique fixés relativement faibles, elle ne produit pas la solubilité acétonique qui semble liée à une dépolymérisation de la molécule cellulosique.

Pour les hautes concentrations sulfuriques, la saponification est rapide et conduit donc pour le temps adopté à des produits insolubles dans l'acétone.

II. — Etude du rapport $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{cellulose}}$ à concentration sulfurique constante.

La concentration sulfurique choisie a été de 0.178 c'est-à-dire celle de l'essai 3. Mais les rapports sulfurique-cellulose sont variables.

Quatre essais sont ainsi faits :

N° 6.....	rapport 0,0352
N° 7.....	— 0,041
N° 8 (déjà fait).....	— 0,0768
N° 8.....	— 0,216

Toutes les autres conditions d'acétylation, prétraitement, mûrissage, concentration d'eau d'excès sont les mêmes que précédemment. Voici le tableau des résultats obtenus :

Essais	C	R	Ho	Hf	Chute	V 1	V 2	Titre
6	0,178	0,0852	18,237	6,618	50	0,0260	0,0829	58,5
7	0,178	0,041	17,305	15,825	17	0,0868	—	58,8
(3)	0,178	0,0768	1,2395	1,000	17	0,03517	0,11675	53,1
8	0,178	0,216	0,1174	0,10318	12	0,02641	0,1002	53,5

Les concentrations en cellulose 0/0 sont respectivement :

Pour 6.....	6,6	0/0
— 7.....	5	0/0
— 3.....	2,5	0/0
— 8.....	1,25	0/0

Graphique des viscosités.

Les graphiques prennent une pente d'autant plus rapide que le rapport sulfurique-cellulose est plus faible. Autrement dit, la baisse de viscosité est d'autant plus forte que la concentration du bain en cellulose, et conséquemment la viscosité initiale, est plus élevée.

Nous verrons plus loin d'autres conséquences de cette concentration en cellulose.

Apparition des solubilités acétoniques.

N ^{os} des acétates	Apparition; solubilité acétonique	Solubilité acéto- nique à 384 h.	Solubilité à alcool chaud à 384 h.
6	216 h. (Soluble mais trouble).	Solub. assez claire	Pas soluble
7	288 h. (Bien soluble)		
3	Idem	Solub. limpide	Id.
8	288 h.	Id.	Id.
	Vers 320 h.	Solub. assez trouble	Petite solubilité

Il est assez remarquable que le seuil d'apparition de la solubilité dans l'acétone se fixe à un nombre d'heures d'autant plus élevé que le rapport cellulose-sulfurique est lui-même plus grand.

Les concentrations en cellulose des bains d'acétylation diminuent progressivement des n^{os} 6 et 8, ce qui est une conséquence fatale de la variation du rapport sulfurique-cellulose. Donc l'apparition de la solubilité acétonique (à concentration sulfurique totale égale) est plus rapide dans les bains d'acétylation concentrée.

En milieu dilué et bien que la concentration en eau soit la même, la dépolymérisation qui conduit à la solubilité acétonique s'accomplit plus lentement, bien que les vitesses de réaction soient les mêmes puisque les acétates 6, 7, 3, 8 ont pratiquement le même titre après 384 heures de mûrissage.

En conclusion de cette série d'essais, il ressort donc :

1^o La vitesse de saponification n'est pas affectée par les rapports variables sulfurique-cellulose, lorsque la concentration totale en acide sulfurique du bain est la même.

2^o L'apparition des solubilités acétoniques se fait d'autant plus rapidement que le rapport R est plus petit et que par conséquent la concentration du bain acétylant en cellulose est plus grande.

Quel peut être le rôle de ce rapport sulfurique-cellulose ?

Il est connu que dans les réactions d'acétylation des celluloses, un ester mixte sulfacétate de cellulose se forme tout d'abord.

Après l'addition d'eau, les groupements sulfuriques fixés se saponifient en tout premier lieu.

Le sulfacétate n'est peut-être pas un corps parasite, il semble plutôt jouer le rôle d'un agent navette qui assure le processus d'acétylation.

On peut donc penser que pour des rapports sulfurique-cellulose faibles, le sulfacétate initialement formé contient moins de groupements SO_4 que dans le cas contraire.

Il en résulterait que ce ne sont pas des produits de même origine que l'on obtient en faisant varier le rapport sulfurique-cellulose, et ceci expliquerait les différences d'apparition des solubilités acétoniques.

Nous verrons plus loin que l'étude de la précipitation fractionnée lorsqu'elle est appliquée à des acétates de même titre, peut fournir des renseignements sur la structure de l'acétate.

Sans citer les chiffres qui seront donnés à ce chapitre disons tout de suite que l'acétate n^o 8 (rapport élevé) apparaît à la précipitation fractionnée comme contenant plus de produits dépolymérisés que l'acétate 6 (rapport faible).

Ce serait donc là encore une conclusion intéressante de cette série d'essais.

III. — *Concentration et rapport très faibles.*

Dans cet essai, les deux facteurs, concentration totale en SO_4H_2 et le rapport SO_4H_2 cellulose, ont été considérablement abaissés.

Pour réaliser de telles conditions, il a suffi d'acétyle le coton prétraité simplement pressé à une fois son poids et sans ajouter d'acide sulfurique supplémentaire dans le bain.

La concentration totale en acide sulfurique descend à 0,0241 (soit 7 fois moins que dans l'essai n° 3) et le rapport à 0,0088 (soit 9 fois plus faible que celui de l'essai 3).

Il est remarquable que, malgré cette très faible concentration l'acétylation s'accomplit quand même parfaitement, bien que demandant un temps légèrement plus long.

C'est d'ailleurs la seule conclusion intéressante car nous savons déjà qu'avec une telle concentration, la vitesse de saponification doit être très faible, elle l'est en effet.

Donc la concentration du catalyseur agissant pour l'estérification peut être beaucoup plus faible que celle du même catalyseur agissant comme saponifiant.

Voici le tableau des résultats, toutes les conditions de l'acétylation sont les mêmes que précédemment, seul le temps de mûrissage a été porté à 342 heures.

Essai	C	R	Ho	H fin	Chute	V 1	V 2	Titre
9	0,0241	0,0088	1,8424	1,7546	7	Ins.	0,20904	57,70

Concentration en cellulose : 2,5 0/0 du bain.

IV. — *Forté concentration d'acide sulfurique.*

Rapport : sulfurique-cellulose élevé.

Cette série d'essais qui complète en quelque sorte les précédents a été faite en adoptant pendant la phase d'estérification la concentration et le rapport de l'essai n° 3, soit respectivement : 0,178 et 0,068.

Mais l'acétylation étant terminée, la dose d'acide sulfurique fonctionnant cette fois comme catalyseur de saponification, a été augmentée.

De plus, pour étudier du même coup le rôle de la concentration de l'eau d'excès pendant la phase saponifiante, la pâte acétylée a été partagée en trois parties.

Dans la première partie on ajoute la quantité d'eau minimum (soit saturation excès anhydride et quantité nécessaire pour hydrolyse de l'acétate). L'excès d'eau dans cet essai 10 est donc de 0/00.

Dans l'essai 11 on a ajouté en plus, de l'eau pour faire une concentration d'excès de 2,2 0/0 et dans l'essai 12 de 4,4 0/0.

Le mûrisage n'a pu être poussé que jusqu'à 240 heures car les saponifications deviennent très actives avec ces concentrations élevées en acide sulfurique.

Essais	C Phase Acétylante	C Totale	R Phase Acétylante	R Totale	Concentration Eau. Excès
10	0,178	0,92	0,0768	0,373	0
11	0,178	0,89	0,0768	0,373	2,2
12	0,178	0,87	0,0768	0,373	4,4

Voici maintenant le tableau des résultats obtenus :

Essais	C	R	Ho	Hf	Chute	V 1	V 2	Titre
10	0,92	0,373	1,5807	0,3119	80	0,0184	—	55
11	0,89	0,373	1,7153	0,838	51	Ins.	—	47,7
12	0,87	0,378	1,6285	1,2445	24	Ins.	0,27567	46,2

Les concentrations en cellulose de ces trois solutions sont très voisines, environ 2,9 0/0.

Graphiques des viscosités.

Les trois graphiques indiquent une descente régulière avec très forte pente pour le n° 10 et relativement très faible pour le 12. La pente de descente est donc en relation avec la quantité d'eau d'excès pour la saponification.

Apparition des solubilités dans l'acétone.

Pour 10 : A l'heure 144, le produit est soluble dans l'acétone;
A l'heure 240, il l'est encore, la solution est légèrement trouble, le produit est soluble dans l'alcool aqueux chaud.

Pour 11 : A l'heure 96, le produit est soluble dans l'acétone;
A l'heure 240, la désacétylation est très forte et il n'est plus soluble que dans l'acétone contenant 10 0/0 d'eau et aussi parfaitement soluble dans l'alcool aqueux chaud.

Pour 12 : A l'heure 96, également le produit est bien soluble dans l'acétone et :
A l'heure 240, ses solubilités sont celles de l'acétate 11, puisque sa désacétylation est plus élevée que celle de ce dernier.

Il apparaît donc nettement :

1° Que le rôle de la quantité d'eau d'excès est très important dans le sens d'une accélération de la saponification.

2° Que l'augmentation de la concentration sulfurique et aussi du rapport sulfurique-cellulose accélère fortement la saponification en fonction toutefois de la quantité d'eau d'excès.

3° Que les acétates obtenus sont cependant de viscosités beaucoup moins élevées dans l'acétone (comparer 10 et 3).

Ces résultats vont d'ailleurs se trouver amplement confirmés par les essais suivants.

V. — Etude de l'influence de la concentration en eau d'excès.

Cette série d'essais a été menée avec la concentration sulfurique de 0,180 et un rapport de 0,0768, c'est-à-dire dans les conditions de l'essai n° 3.

Comme dans les essais précédents, la pâte d'acétylation a été partagée en trois parties.

La première, n° 13, a reçu tout juste la quantité d'eau minimum, c'est-à-dire saturation de l'anhydride d'excès et eau nécessaire pour la saponification, la concentration d'eau d'excès est donc nulle.

La seconde, n° 14 (qui est aussi le n° 3) a une concentration d'eau d'excès de 2,2 0/0. La troisième, n° 15, de 4,4 0/0, la quatrième de 6,5 0/0.

Toutes les autres conditions : prétraitement, murissage, etc., sont celles de l'essai n° 3.

Voici le tableau des résultats :

N° Essais	C	R.	Ho	Hf	Chute	V 1	V 2	Titre
13	0,181	0,0768	1,122	0,6061	48	0,0272	0,09667	54,4
14 (3)	0,178	0,0768	1,2395	1,0005	17	0,03517	0,11675	53,1
15	0,178	0,0768	1,2940	1,2940	10	0,03447	0,15724	52,2
16	0,170	0,0768	2,8948	2,0876	10	.	.	49,7

Il convient de remarquer que les concentrations sulfuriques ne sont pas rigoureusement les mêmes du fait des différentes additions d'eau. Les concentrations en cellulose ne peuvent naturellement pas être les mêmes non plus, elles sont très voisines, aux environs de 2,5 0/0.

Graphiques des viscosités.

Les graphiques de viscosité descendent régulièrement avec une très forte pente pour 13 et une pente presque nulle pour 15 et 16.

Apparition de la solubilité acétonique.

N° des acétates	Apparition de la solubilité acétonique	Solubilité acétonique à 384 h.	Solubilité Alcool aqueux
13	336 h.	Solub. limpide	Insoluble
14	288 h.	Id.	Peu soluble
15	240 h.	Id.	Id.
16	192 h.	Insol. gonflé	Très soluble

Pour les essais 13, 14, 15 et 16, l'apparition des solutions acétoniques est donc d'autant plus rapide que la concentration en eau est plus élevée.

Les vitesses de saponification vont également en croissant selon l'ordre de grandeur des concentrations en eau pour les essais 13, 14 et 15.

VI. — *Influence de la durée du prétraitement.*

Dans les trois essais suivants la cellulose du prétraitement a été prétraitée par le bain hydrolisant dans les conditions suivantes :

N° 17. — Une demi-heure à la température de 22° C.

N° 18. — (Qui est aussi N° 3). 24 heures à la température de 22° C.

N° 19. — 96 heures à la température de 22° C.

Les acétylations sont faites dans les conditions de l'essai n° 3, c'est-à-dire, avec la concentration de 0,178 et le rapport 0,0768, la concentration d'eau d'excès de 2,2 0/0. Mêmes conditions de mûrissage (384 heures).

L'acétylation du n° 16 demande environ 6 heures.

L'acétylation du n° 17 demande environ 2 heures.

L'acétylation du n° 18 demande environ 1 heure.

Pour que tout reste comparable, les saponifications de 16, 17 et 18 ont été commencées au même moment, c'est-à-dire après 6 heures.

Voici le tableau des résultats :

N° Essais	C	R	Ho	Hi	Chute	V 1	V 2	Titre
17	0,178	0,0768	3,9250	2,6953	31	0,08014	0,13756	53,7
18	0,178	0,0768	1,2395	1,0005	17	0,03517	0,11675	53,1
19	0,178	0,0768	0,6529	0,5963	8,5	0,03058	0,0989	53,7

Graphiques des résultats.

Pour 16 le graphique descend régulièrement selon une assez forte pente; alors que pour 18 le graphique est presque horizontal.

Apparition des viscosités.

Pour 16, la solubilité apparaît à 288 heures; le collodion final est assez limpide.

Pour 18 (voir les résultats au n° 3).

Pour 19, la solubilité acétonique est acquise vers 192 heures en solution bien claire, tandis qu'à 384 heures, le produit s'il est encore bien soluble donne une solution entièrement trouble.

On voit donc que la viscosité des pâtes acétiques est une fonction de la durée du prétraitement; il en est de même de la viscosité des acétates obtenus.

Le taux d'acétylation n'est pas en relation avec cette durée et reste sensiblement la même.

La chute de viscosité des pâtes d'acétylation est également une fonction de la durée du prétraitement; elle est d'autant plus faible que le coton a été prétraité pendant un temps plus long, et inversement.

Tout se passe donc comme si l'on devait tendre vers une viscosité acétique constante, la dépolymérisation faite pendant le prétraitement n'a plus à être refaite par le bain acétylant.

Il est aussi remarquable que la solubilité acétonique apparaisse plus rapidement pour les cotons prétraités pendant un temps très long et ceci bien que les taux finaux d'acétylation soient les mêmes.

Encore une fois dans ce cas il apparaît donc que la solubilité acétonique n'est pas spécifiquement liée au taux d'acétylation, mais bien plutôt à la dépolymérisation de l'édifice cellulosique qui accompagne la saponification. Une telle démolition est naturellement accélérée par l'emploi d'une cellulose dont l'édifice de départ est déjà fortement entamé.

VII. — Comparaison avec un catalyseur sulfonitrique.

La cellulose qui a servi dans tous les essais précédents a été prétraitée pendant 24 heures à la température de 22° C avec le mélange suivant :

Acide acétique 100 0/0.....	800 g
Mélange sulfonitrique.....	50 g

La composition centésimale du mélange sulfonitrique est :

SO ₃ H.....	22
NO ₂ H.....	40
H ₂ O.....	38

Il est à remarquer que ce mélange total contient en eau 1,8 0/0 contre 0,8 environ pour le bain de prétraitement qui nous a servi dans les essais précédents.

Il contient 1,6 0/0 d'acide sulfurique, ce qui est sensiblement la teneur des bains précédents.

Le coton prétraité et essoré emporte son poids de mélange et contient ainsi une petite quantité d'acide nitrique.

L'acétylation a été conduite selon le rythme de l'essai n° 3, c'est-à-dire avec une concentration sulfurique totale de 0,178 (exactement 0,180), et un rapport de 0,0768 (exactement 0,08), la concentration en eau d'excès étant de 2,2 0/0 pour la saponification.

Voici le tableau des résultats :

Essai N°	C	R	Ho	Hf	Chute	V 1	V 2	Titre
20	0,180	0,08	8,382	2,087	39	0,0654	0,1752	54,8

Graphique des viscosités.

Il descend très régulièrement, plus rapidement que dans l'essai n° 3.

Apparition de la solubilité acétonique.

Vers 240 heures c'est-à-dire un peu plus vite que dans l'essai n° 3.

Si l'on compare cet essai au n° 3, on remarque :

1° La viscosité de la pâte acétique au départ est environ trois fois plus élevée, cette pâte est extrêmement limpide.

2° La saponification est un peu plus lente.

3° La viscosité acétonique est presque doublée.

4° La viscosité acétique est un peu plus élevée.

Il est à remarquer que cet acétate précipité et lavé a fixé de petites quantités d'azote (de l'ordre de 0,2 0/0), ce qui remet son titre en acide acétique réel très près de 54,4, c'est-à-dire sensiblement celui du n° 3.

VIII. — Etude de la précipitation fractionnée.

La précipitation fractionnée peut donner d'utiles renseignements sur la texture interne des acétocelluloses obtenues.

Cette précipitation fractionnée se fait en partant d'une dissolution acétonique d'acétate à concentration 5 0/0. On cherche la quantité minimum d'eau à ajouter pour obtenir le commencement de précipitation.

Puis on ajoute une quantité d'eau, telle que la proportion d'eau totale soit 40 0/0 et on détermine le pourcentage d'acétate précipité pour cette addition. La même chose est faite pour une proportion d'eau de 50 0/0 du dissolvant total.

On voit tout de suite que la précipitation fractionnée ne peut donner des renseignements comparatifs que sur des acétates ayant sensiblement le même titre d'acide acétique, autrement elle ne mesure que la solubilité et tel n'est pas le but que nous nous proposons.

C'est pourquoi nous ne donnerons ici les résultats obtenus que pour des produits ayant à peu près le même titre d'acide acétique.

N° de l'essai	C	R	Concentration en eau d'excès	Titre	Commencement précipitation pour eau 0/0 égale à	Quantités précip. t. pour	
						400/0 eau	500/0 eau
C constant R variable							
N° 6	0,178	0,0352	2,2	53,5	82,6	90	95,8
7	0,178	0,041	2,2	53,8	30,6	89,6	95
3	0,178	0,0768	2,2	53,1	30,6	95,7	96,5
8	0,178	0,216	2,2	53,5	28,2	79,2	92,9
Variation de la concentration en eau d'excès							
13	0,078	0,0768	0	54,4	19	96,8	97,7
14	0,178	0,0768	2,2	53,1	30,6	95,7	96,5
15	0,178	0,0768	4,4	52,2	32,6	92,8	95,8
Influence Prétraitement							
17 (1/2 h.)	0,178	0,0768	2,2	53,7	31,5	90	94,9
18 (24 h.)	0,178	0,0768	2,2	53,1	30,6	95,7	96,5
19 (96 h.)	0,178	0,0768	2,2	53,7	31,9	87,6	92,5
Catalyseur sulfo- nitrique.....	0,180	0,08	2,2	54,3	28,9	88	98,6
Acétyl. type in- dustrielle.....	0,771	0,0768	2,2	53,5	88,6	78,4	92,7

Si l'on analyse les résultats on constate :

1° Que pour la série des essais à concentration constante et à rapport variable, l'acétate 6 contient notablement moins de produits très solubles, donc dépolymérisés que l'acétate 8. Ce résultat est visible sur les quantités précipitées après addition de 50 0/0 d'eau. Nous avons déjà expliqué ce résultat.

2° Pour les variations de la concentration en eau d'excès, il semble que la dépolymérisation augmente avec la quantité d'eau, mais il est juste de dire que le titre des acétates est assez différent.

3° Le catalyseur sulfonitrique donne les acétates les moins dépolymérisés de toute la série.

Conclusions de cette première série d'essais.

Nous résumons ci-dessous l'essentiel des conclusions auxquelles nous sommes arrivés dans chaque série d'essais, qui étudient somme toute la phase saponifiante.

1° Etudes des variations de la concentration sulfurique totale. — Le rapport sulfurique-cellulose restant constant.

a) La vitesse de saponification est une fonction à peu près linéaire de la concentration sulfurique totale.

b) Pour les concentrations sulfuriques faibles, la saponification bien que lente, conduit finalement à des acétates à titres relativement bas. Ces acétates ne sont cependant pas solubles dans l'acétone; ce qui semblerait indiquer que la solubilité acétonique due à une dépolymérisation de l'agrégat cellulosique ne s'accomplit que pour une concentration minimum en acide sulfurique.

c) Les acétates provenant de concentrations sulfuriques élevées sont très dépolymérisés.

2° Etude des variations du rapport sulfurique-cellulose. — La concentration sulfurique étant constante.

a) La vitesse de saponification n'est pas affectée pratiquement par les variations du rapport sulfurique-cellulose.

b) La solubilité acétonique apparaît plus rapidement pour les rapports peu élevés et par voie de conséquence semble liée à la concentration du bain en acétate. Plus cette concentration est forte et plus la solubilité acétonique apparaît rapidement, bien que les vitesses de saponification soient les mêmes. La dépolymérisation qui conduit à la solubilité acétonique est donc plus faible en milieu dilué.

c) Les acétates fabriqués avec les rapports sulfurique-cellulose élevés sont plus dépolymérisés que ceux qui sont fabriqués avec des rapports faibles. Des explications possibles ont été données de ces faits.

3° *Concentration sulfurique et rapport très faible.*

Avec des concentrations sulfuriques très faibles, la réaction d'estérification s'accomplit sans difficultés remarquables, mais la saponification pour cette même concentration est extrêmement lente.

4° *Concentration sulfurique et rapport élevé*

La vitesse de saponification est naturellement très augmentée, mais les acétates obtenus sont à faible viscosité.

5° *Variation des concentrations en eau d'excès pour la saponification.*

Entre certaines limites la vitesse de saponification croît rapidement avec la concentration en eau.

6° *Etude des durées de prétraitement.*

La vitesse de saponification n'est pas influencée par la durée du prétraitement.

La viscosité acétique et la viscosité acétonique sont d'autant plus élevées que le prétraitement est plus court.

Les solubilités acétoniques apparaissent plus rapidement pour les cotons ayant subi un long prétraitement bien que les titres acétiques soient les mêmes.

7° *Etude d'un catalyseur sulfonitrique.*

La vitesse de saponification n'est pas augmentée, mais les acétates obtenus ont une viscosité élevée et sont peu dépolymérisés.

IX. — *Bôle de la quantité d'anhydride acétique.*

Rapport anhydride : cellulose.

Nous avons montré (Clément et Rivière, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, p. 869) que le taux d'acétylation initial était une fonction de la quantité d'anhydride acétique, le taux étant d'autant plus élevé que cette quantité est elle-même plus forte. Mais ces essais ne tenaient pas compte du fait que des variations de la quantité d'anhydride, la concentration sulfurique totale variait également et était plus élevée pour les bains à faible taux d'anhydride. Or, nous avons vu précédemment que la saponification s'accélère lorsque la concentration sulfurique augmente.

Pour être absolument certain de l'influence de la quantité d'anhydride nous avons donc fait deux essais dans lesquels la concentration sulfurique est la même, le rapport sulfurique cellulose également le même, la concentration du bain en cellulose la même, seul varie le rapport anhydride : cellulose.

Après dissolution du coton, et avant l'addition du mélange saponifiant on prélève un échantillon d'acétate qui est titré, c'est ce que nous appellerons le titre H_i (initial).

Puis on ajoute le mélange saponifiant et immédiatement après on prélève un nouvel échantillon qui est titré également, soit H_o .

Enfin, après 24 heures de mûrissage à 27° , un dernier échantillon est prélevé, c'est le titre H_{24} .

Les deux acétylations ont été menées parallèlement et ont duré le même temps.

Voici quels sont les résultats obtenus avec les éléments suivants :

Cone. sulfurique pendant l'acétylation.....	0,660
Rapport sulfurique : cellulose.....	0,089
Concentration du bain en cellulose (rapport cellulose : bain).....	1/12

Rapport anhydride-cellulose pour l'essai A.....	6
B.....	3

	Titre H_i	Titre H_o	Titre H_{24}
	Acide acétique fixé 0/0		
A.....	55,8	59,8	57,6
B.....	51,1	51,9	49,4

Il semble donc bien prouvé cette fois que toutes conditions égales, la quantité d'acide acétique fixé initialement est bien en relation avec la quantité d'agent acétylant, c'est-à-dire l'anhydride acétique.

Il est remarquable également que du fait de l'addition du mélange saponifiant le titre acétique remonte nettement avant même que le mûrissage ne survienne.

Ceci est facilement explicable par la saponification immédiate des sulfacétates qui font remonter le titre acétique.

X. — Rôle de la concentration du bain en cellulose.

Nous avons dit précédemment qu'il paraît établi que la saponification s'accélère lorsque, à concentration sulfurique égale, le bain est plus concentré en cellulose. Cette affirmation a été vérifiée par les quatre essais qui suivent :

Dans les deux premiers la concentration sulfurique est la même mais la concentration du bain en cellulose est variable. Il en résulte fatalement un rapport sulfurique : cellulose également variable.

Dans les deux essais qui suivent au contraire la concentration sulfurique est variable ainsi que la concentration en cellulose, mais le rapport sulfurique cellulose est la même.

	1	2	3	4
Rapport cellulose bain.....	1/10	1/20	1/10	1/20
Concentration sulfurique.....	0,228	0,228	0,776	0,400
Rapport sulfurique : cellulose.....	0,0268	0,0449	0,0824	0,0824
Rapport anhydride : cellulose.....	5	5	5	5

Comme précédemment on a déterminé les taux d'acétylation H_i , H_o , H_{24} , et voici les résultats obtenus :

	Hi	Ho	H ₂
1	57,4	59,5	55,7
2	55,4	57,3	55,1
3	57,2	58,4	53,7
4	50,7	53,4	52,5

On constate donc que :

1° Comme dans les précédents essais, le titre remonte immédiatement après l'addition d'eau.

2° A concentration sulfurique égale, l'acétylation est nettement plus élevée lorsque la concentration en cellulose est elle-même plus forte.

3° A rapport sulfurique : cellulose égal, il en est de même et ceci est vrai, tout le long du cycle d'acétylation.

On peut donc résumer en une seule formule : en milieu dilué en acétyle moins, bien que la quantité d'anhydride acétique soit la même et que la concentration sulfurique soit également la même.

Enfin si l'on compare les essais 3 et 4 qui ont la même dilution, on voit que le taux d'acétylation baisse lorsque la concentration sulfurique augmente.

Il faut donc fortement diminuer la concentration sulfurique si l'on désire acétyler à un taux déterminé en milieu dilué, ceci jusqu'à une certaine limite bien entendu.

Il est à noter que dans tous ces essais nous avons des acétates dont les titres atteignant 52 ou 54 0/0 devraient être théoriquement solubles dans l'acétone. Or, ils ne le sont pas.

Il est donc une fois de plus vérifié que le degré d'acétylation ne conditionne nullement la solubilité acétonique. Il n'est qu'un accident consécutif au murissage nécessaire, c'est-à-dire à la dépolymérisation progressive de la maille cellulosique.

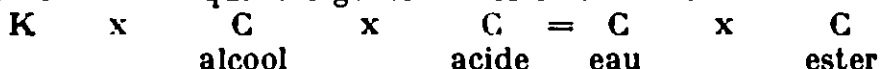
En cela le parallélisme est frappant avec la fabrication des nitrocelluloses qui au sortir du bain de nitration sont très visqueuses, donc mal solubles, mais qui deviennent progressivement très solubles par l'opération du mûrissage qu'est la stabilisation par chauffage dans l'eau.

Dans ce cas aussi on constate une saponification mais plus faible que celle des acétates.

En résumé, le taux d'estérification d'un acétate de cellulose apparaît lié aux conditions suivantes :

- 1° Quantité d'anhydride acétique;
- 2° Concentration du bain en cellulose;
- 3° Concentration du bain en acide sulfurique.

Les deux premières conditions sont bien conformes aux nécessités de la loi d'équilibre générale des estérifications.



La troisième condition crée un nouvel équilibre puisque l'acide sulfurique catalyseur se fixe temporairement en partie sur la cellulose et qu'ensuite il joue un rôle saponifiant.

Il semble donc difficile de déduire une loi représentant par une équation l'ensemble de ces deux équilibres réactionnels.

Pour la phase saponifiante, certains auteurs tels que M. Seki (*J. Soc. Chem. In. Japan*, 1939, n° 8, 253 B) ont admis que la représentation de la réaction saponifiante était une équation monomoléculaire du type :

$$\frac{dx}{dz} = K_z(a - x)$$

x étant le degré de saponification, z le temps, et $a = 300$ à partir du triacétate théorique.

En réalité cette équation a été vérifiée par l'auteur à partir d'un triacétate séparé donc ne contenant plus de groupements sulfuriques et saponifié en milieu acétique aqueux par l'acide sulfurique.

Mais une telle équation ne représente pas les faits dans une acétylation du type industriel, les sulfacétates se saponifiant rapidement et faisant tout d'abord remonter le titre apparent en acide acétique fixé. La valeur de K n'est alors plus constante et c'est seulement vers la fin de la saponification qu'elle tend vers la constance.

M. Seki a vérifié que K variait linéairement avec la concentration sulfurique.

Rappelons qu'au cours de ce travail nous avons vérifié cette assertion en ajoutant cependant ce correctif que la vitesse de saponification était aussi fonction de la quantité d'eau introduite dans la réaction.

N° 48. — Note sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales en fonction de la pression et de la température des gaz émis; par Henri MURAOUR.

(5.12.1941.)

Nous avons étudié les lois de combustion des poudres colloïdales, et en particulier des poudres du type sans dissolvant, composées de coton-poudre, de nitroglycérine et de centralite, le taux de centralite pouvant varier de 0 à 20 0/0. Nous avons montré que ces poudres brûlent suivant la loi :

$$V = a + b P$$

P étant la pression exprimée en kg/cm^2 .

V la vitesse de combustion (diminution d'épaisseur des brins cylindriques, des lames ou des tubes en mm par seconde)

a une constante, indépendante de la composition de la poudre, et voisine de 10.

b une fonction exponentielle de la température absolue d'explosion T de la poudre.

Pour les poudres séchées b se calcule par la formule :

$$\log (1000 b) = 1,214 + 0,308 T/1000)$$

et pour les poudres à l'humidité normale de 0,6 0/0 par la formule :

$$\log (1000 b) = 1,188 + 0,308 T/1000$$

Ces formules sont applicables pour des valeurs de la pression variant de 4500 kg à 200 kg par cm² et même au-dessous, et, pour des valeurs de T variant de 1400° à 4100°.

Vitesse de combustion (diminution d'épaisseur des brins ou tubes) des poudres du type SD (nitroglycérine-coton-poudre-centralite) à 0,6 0/0 humidité en fonction de la pression et de la température des gaz émis par la poudre. Ces vitesses ont été calculées par la formule $V = a + bP$ a étant pris égal à 10 et b étant calculé par la formule :

$$\log (10000 b) = 1,188 + 0,308 T/1000.$$

Pour obtenir les vitesses de combustion linéaires les nombres indiqués doivent être divisés par 2.

La combustion des poudres colloïdales n'est qu'un cas particulier de la combustion des corps solides, celui où le combustible contient assez de comburant (oxygène non lié au carbone) pour que la combustion puisse s'effectuer en l'absence de l'oxygène de l'air. Si nous en exceptons les composés, fort peu nombreux, à formation endothermique et ne contenant pas d'oxygène, ce cas est celui de tous les explosifs (1).

Mais pratiquement, l'étude de l'influence des différents facteurs sur la vitesse de combustion, ne peut être exécutée qu'avec les poudres colloïdales. Cette étude suppose, en effet, connue avec précision, la surface d'émission. Or, Vieille l'a autrefois montré, cette surface d'émission n'est nettement définie que dans le cas des poudres colloïdales, imperméables aux gaz, même sous haute pression, et qui brûlent par couches parallèles (2).

L'étude des lois de combustion des poudres colloïdales peut être envisagée à deux points de vue différents :

1° La composition d'une poudre étant donnée, on peut se proposer de rechercher comment varie la vitesse de combustion sous l'influence de la pression ;

2° La pression étant donnée, on peut rechercher l'influence de la composition de la poudre sur la vitesse de combustion.

(1) Y compris celui de nombreux explosifs d'amorçage, mais pour ce dernier type d'explosif, la combustion (vitesse de propagation de quelques cm par sec.) se transforme instantanément en détonation (vitesse de plusieurs milliers de m par sec.). Sur les propriétés si particulières des explosifs d'amorçage et sur une théorie générale de la décomposition explosive. Voir : *C. R. de l'Académie des Sciences*, 1932, 194, 280; 1934, 198, 1161; 1934, 199, 140; 1939, 208, 809. — *Bulletin de la Société Chimique de France*, 4^e série, 1932, 51, 1152. — *Mémorial de l'Artillerie Française*, 1938, p. 595. — *Revue générale des Sciences*, 31 octobre 1933, p. 567. — *Transactions of the Faraday Society*, Congrès de Bristol, mai 1938, p. 989-1010. — *Chimie et Industrie*. Vol. 36, n° 3 septembre 1936, p. 3. — Vol. 45, n° 3 bis, mars 1941, p. 216 et 218.

(2) Sur une nouvelle démonstration de la loi de combustion par couches parallèles, voir MURAOUR et AUNIS, *C. R.* 1938, 806, 1723.

La première question a été étudiée, pour la première fois, par Vieille, qui a conclu à une loi de la forme : $V = KP$, V étant la vitesse de combustion et P la pression.

Depuis plus de cinquante ans on discute si la loi doit être mise sous cette forme ou bien sous la forme : $V = a + b P$ ou plus simplement, sous la forme : $V = b P$.

En ce qui concerne la seconde question il n'existait, jusqu'ici, aucune formule permettant de déduire la vitesse de combustion d'une poudre de sa composition chimique. Qualitativement on avait simplement constaté que la vitesse de combustion est d'autant plus grande, que le taux d'azote nitrique de la poudre est plus élevé.

Une étude exécutée en collaboration avec M. G. Aunis, sur des poudres très homogènes, composées en proportions variables de coton-poudre, à 11,7 0/0 d'azote, de nitroglycérine et de centralite (diéthylidiphénylurée symétrique) et comportant plus de 1.000 tirs à la bombe, nous a amenés aux conclusions suivantes :

La loi qui règle la vitesse de combustion en fonction de la pression doit être mise sous la forme :

$$V = a + bP$$

Dans les limites des erreurs expérimentales le terme a a été trouvé égal à 10 pour toutes les poudres examinées. Il correspond à un apport d'énergie indépendant de la pression et proportionnel au temps. Physiquement on doit rechercher l'origine dans un apport de calories par conductibilité, à travers la pâte même de la poudre. Le terme b représente l'apport de calories dû au choc des molécules gazeuses dégagées, apport proportionnel à la pression.

Les expériences ont montré que le logarithme de b est une fonction linéaire de la température absolue d'explosion, c'est-à-dire de la température absolue des gaz émis par la poudre. (Tant que la réaction de combustion est réglée par l'équation d'équilibre du gaz à l'eau $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ cette température d'explosion est indépendante de la pression.)

Pour les poudres à l'humidité normale de 0,6 0/0, les expériences ont conduit à la formule suivante :

$$\log (1.000 b) = 1,188 + 0,308 T/1.000$$

et pour les poudres sèches :

$$\log (1.000 b) = 1,214 + 0,308 T/1.000.$$

La température absolue d'explosion T se calcule elle-même à partir de la composition chimique de la poudre et des données thermodynamiques (chaleurs de formation et chaleurs spécifiques des gaz à haute température). Pour les poudres composées de nitroglycérine, de coton-poudre et de centralite, la température absolue d'explosion se calcule facilement, par la formule :

$$T = 390 n - 41 c - 1840$$

ou n représente le taux d'azote nitrique et c le taux de centralite de la poudre séchée.

Les formules donnent la vitesse de combustion (diminution d'épaisseur des brins ou tubes) en mm par sec. En divisant par 2 les nombres obtenus on obtient les vitesses de combustion linéaires.

La formule $V = 10 + bP$ (b étant calculé à partir de T) permet de calculer les courbes pression temps pour différentes poudres et pour différentes densités de chargement, ou, plus exactement, car il faut tenir compte du refroidissement par les parois, pour différentes valeurs, de la pression max. expérimentale.

Les expériences ont montré qu'un accord absolument remarquable existe entre les courbes calculées et les courbes enregistrées et ceci entre des limites très étendues, c'est-à-dire pour la pression max. entre 200 kg (et même au-dessous) et 4.500 kg par cm^2 et, pour la température des gaz émis, entre 1400° (poudre SD contenant 20 0/0 de centralite) et 4100° (poudre composée de 50 0/0 de nitroglycérine et de 50 0/0 de CP_2).

Nous avons porté sur le tableau ci-dessous les différentes valeurs de la vitesse de combustion (diminution d'épaisseur des brins ou tubes, exprimée en mm par sec) pour différentes valeurs de la pression et de la température absolue d'explosion.

Il est à remarquer que, d'après quelques expériences effectuées sur des poudres B, les vitesses calculées pour les poudres composées de nitrocellulose, de nitroglycérine et de centralite, sont également valables pour les poudres à base de nitrocellulose pure.

Pressions kg. cm^2	T = 1500	T = 2000	T = 2500	T = 3000	T = 3500	T = 4000
25	11	12	12	13	15	17
50	12	13	15	16	19	23
100	14	16	19	23	28	36
1000	55	74	101	139	194	273
1500	77	106	146	204	287	406
2000	99	137	192	269	379	536
2500	122	169	237	334	471	668
3000	144	211	282	398	563	799
3500	166	233	328	463	656	931
4 00	189	265	373	528	748	10 2
4500	211	297	419	592	840	1194

NOTA. — Les vitesses sont indiquées en mm par seconde.

Une poudre SD à 5 0/0 de centralite a une température d'explosion voisine de 3000° .

Une poudre SD à 9 0/0 de centralite a une température d'explosion voisine de 2500° .

Une poudre SD à 50 0/0 de nitroglycérine et 50 0/0 de CP_2 sans centralite a une température d'explosion voisine de 4000° .

La valeur calculée pour la pression de 50 kg a été directement vérifiée sur des poudres à 5 0/0 de centralite dans les expériences exécutées en collaboration avec M. Michel-Lévy. Dans ces expériences le brin de poudre a été enfermé à l'intérieur d'un cylindre d'acier de grand diamètre, muni d'une glace épaisse. Le brin de poudre, placé verticalement, était enflammé à son extrémité supérieure sous une pression d'azote de 50 kg. On mesurait directement, avec un chronomètre, le temps qui s'écoulait entre le passage de la zone de combustion à deux repères distants de

50 mm. Ce temps a été trouvé égal à 6 sec., ce qui correspond à une vitesse linéaire de 8,3 mm/s. Le tableau indique pour une poudre à 5 0/0 de centralite ($T = 3000^\circ$) une vitesse de combustion calculée de 16 mm/s (diminution d'épaisseur des tubes) ce qui correspond à une vitesse linéaire de propagation de la zone de combustion de 8 mm. par sec., l'accord est donc très satisfaisant.

Aux très hautes pressions (P. max. voisin de 4500 kg) on observe que les courbes pression-temps expérimentales des poudres à très forte teneur en centralite (en particulier poudre à 15 et 20 0/0 de C.) se relèvent un peu plus rapidement que les courbes calculées. Ce relèvement a certainement son origine dans le fait, que pour des poudres contenant une aussi forte proportion de centralite, la composition chimique des gaz n'est plus uniquement réglée par l'équation d'équilibre du gaz à l'eau, mais qu'une autre réaction d'équilibre intervient alors, comme le fait d'ailleurs prévoir le calcul. Cette réaction qui donne lieu à un dépôt de carbone suivant l'équation $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ est favorisée par la pression et est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. C'est à l'élévation de température due à l'apparition de cette réaction, qu'il faut évidemment attribuer le léger relèvement des courbes pression-temps qui a été observé.

Les formules que nous avons établies ne sont strictement valables que pour les poudres homogènes du type SD composées de coton-poudre à 11,7 0/0 d'azote, de nitroglycérine et de centralite. L'examen de ces poudres en lumière polarisée montre qu'elles sont entièrement gélatinisées. Si le coton-poudre à 11,7 0/0 d'azote est remplacé par un mélange de coton-poudre à 11 0/0 et de coton-poudre à 13 0/0 d'azote (mélange titrant également 11,7 0/0) l'examen en lumière polarisée montre la présence des fibres de coton-poudre à 13 0/0 qui ne sont pas gélatinisées et sont réparties uniformément dans la masse. La vitesse de combustion d'une telle poudre est un peu supérieure à la vitesse calculée, d'environ 4 à 6 0/0, ceci évidemment par suite de la plus grande vitesse de combustion des fibres à 13 0/0 d'azote.

Dans le cas des poudres B (mélange de coton-poudre à environ 13 0/0 d'azote et de coton-poudre à environ 12 0/0 d'azote gélatinisé par le mélange alcool éther) et par suite de la présence du coton-poudre à 13 0/0 d'azote non gélatinisé, la vitesse observée paraît aussi un peu supérieure à la vitesse calculée, mais on doit remarquer que le nombre des expériences exécutées avec ce type de poudre a été faible, et que, d'autre part, la température, d'explosion d'une poudre B est difficile à calculer avec exactitude par suite de la présence du solvant résiduel dont il est difficile de déterminer avec précision la proportion et la composition.

Il semble aussi que pour les poudres B le terme a de la formule $V = a + b P$ soit égale, en moyenne, à environ 14 et non à 10 comme pour les poudres du type SD. Cependant sous les très basses pressions (50 kg) la vitesse de combustion des poudres B est sensiblement la même que celle des poudres SD, il ne s'agit donc pas d'une différence de conductibilité. La différence observée

a sans doute son origine dans la très forte proportion, 30 0/0 et plus, de coton poudre à 13 0/0 d'azote, non gélatinisé.

Si à une poudre à base de nitroglycérine, ou à une poudre B, on ajoute une forte proportion de vaseline (5 à 6 0/0 par exemple) on constate un abaissement de la valeur du terme a . Si bien que les poudres de ce type, en particulier celles à base de nitroglycérine, type cordite, brûlent suivant une loi qui se rapproche beaucoup de la loi simple $V = b P$.

D'autre part, sous haute pression, les vitesses observées paraissent un peu supérieures aux vitesses calculées.

Pour expliquer ces résultats expérimentaux nous avons formulé l'hypothèse suivante : sous haute pression, grande vitesse de combustion, la vaseline, corps chimiquement inerte et stable, et qui n'est pas répartie d'une façon homogène dans le colloïde, n'aurait pas le temps de réagir complètement avec les produits de combustion de la poudre, les gaz émis seraient donc à une température *supérieure* à celle calculée, d'où *une plus grande vitesse de combustion*. Aux basses pressions, faibles vitesses de combustion, la réaction serait, au contraire, complète. L'augmentation de la vitesse de combustion sous haute pression entraînant la diminution apparente de la valeur du terme a .

Signalons encore l'action très remarquable d'une addition de certains sels minéraux à la poudre. En ajoutant à une poudre du type sans dissolvant (coton-poudre, nitroglycérine, centralite), 4,8 0/0 de bitartrate de potassium (5 0/0 en sus) nous avons constaté :

Un abaissement de la pression maximum de 9,4 0/0.

Une augmentation de la vitesse de combustion de 13,5 0/0.

L'introduction dans la poudre de la même proportion de carbonate de chaux a entraîné :

Un abaissement de la pression maximum de 11 0/0.

Un abaissement de la vitesse de combustion de 14 0/0.

Carbonate de chaux et bitartrate agissent donc en sens inverse sur la vivacité. Fait remarquable, entre 5 et 10 0/0, limites entre lesquelles nous avons opéré, l'augmentation de vivacité paraît indépendante de la proportion de sel de potassium ajouté.

Théoriquement l'addition d'un corps inerte à la poudre devrait se traduire par un abaissement de la température des gaz émis, c'est-à-dire par une diminution de la vitesse de combustion. Le fait que l'addition d'un sel de potassium agit en sens inverse, paraît indiquer qu'au contact de la poudre, dans la couche de passage dont la température règle la vitesse de combustion, les réactions ne sont pas terminées et que le sel de potassium agit en modifiant la vitesse d'établissement de l'équilibre thermodynamique (4).

(3) La valeur du terme a est par contre, indépendante de la proportion de centralite contenue dans la poudre, donc indépendante de la température des gaz émis.

(4) Les phénomènes observés ne sont peut-être pas sans relation avec les propriétés antilueur des sels de potassium.

N° 49. — Étude cryoscopique du déplacement de l'acide molybdique par l'acide sulfurique; par Jean BYE.

(5.12.1941.)

L'étude de l'abaissement du point de transition du sulfate de sodium par addition de quantités variables de molybdate de sodium et d'acide sulfurique met en évidence la formation successive d'un paramolybdate et d'un tétramolybdate.

L'anion paramolybdique contiendrait 7 atomes de molybdène et l'anion tétramolybdique 4. L'existence d'un anion de degré de condensation intermédiaire n'est pas exclue.

A. Travers et L. Malaprade (1), par la cryoscopie du tétramolybdate de sodium dans l'eau, ont démontré que ce sel dérivait d'un acide contenant 4 atomes de molybdène dans sa molécule.

A. V. Novoselova (2), par la cryoscopie de solutions aqueuses d'acide molybdique, est conduite à donner à cet acide une formule en Mo_4 . Les mesures beaucoup plus précises de Darmois, Doucet et M^{lle} Murgier (3) confirment ce résultat. Darmois et Perin (4) ont fait la cryoscopie du paramolybdate de sodium par le point de transition du sulfate de sodium et trouvé que l'anion paramolybdique contient 7 atomes de molybdène.

Par contre, Jander, Jahr et Heukeshoven (5), par des mesures de vitesses de diffusion, montrent que le déplacement doit commencer par la formation d'un ion en Mo_3 . Puis se formeraient successivement des anions en Mo_6 et Mo_{12} . Dans les solutions fortement acides il y aurait même des anions en Mo_{24} . La formule du paramolybdate serait $\text{Mo}_6\text{O}_{11}\text{HNa}_5$ et non $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{Na}_2$. L'anion tétramolybdique contiendrait 12 atomes de molybdène.

J'ai pensé que pour mettre à l'épreuve ces deux théories il serait utile d'étudier le déplacement par un procédé donnant avec précision la masse moléculaire de l'anion. C'est pourquoi je me suis adressé à la cryoscopie par le point de transition du sulfate de sodium. J'ai étudié par ce procédé l'action de l'acide sulfurique sur le molybdate de sodium. Jusqu'à ce que l'on ait déplacé les $\frac{3}{4}$ de l'acide molybdique, la concentration des ions H^+ reste négligeable, et les anions molybdiques seuls interviennent dans l'abaissement cryoscopique. Au delà de ce point, le sel obtenu se conduit approximativement comme un sel d'acide fort: les ions H^+ apportés par l'acide sulfurique ne disparaissent plus et doivent, par conséquent, intervenir dans l'abaissement cryoscopique.

La cryoscopie se fait dans un tube laboratoire de 100 cm³ enfermé dans un vase de Dewar. En plus de l'agitateur et du thermomètre ce tube est muni d'un fil de chromel de 0,20 ohm environ. Dans ce fil, on peut faire passer un courant alternatif de 2 ampères pour chauffer le contenu du tube. Ce fil n'est pas attaqué par les solutions que j'ai employées, ce que j'ai vérifié en recherchant le chrome et le nickel dans le contenu du tube après plusieurs chauffages. Il n'y a pas non plus d'électrolyse, à

cause du faible voltage. Après de nombreux chauffages, le contenu du tube ne bleuit pas et ne présente pas de trace de pouvoir réducteur. Ce montage avait été réalisé dans le but de faire de la cryoscopie par courbes d'échauffement, mais j'ai dû renoncer à ce procédé, le point de transition variant de plusieurs centièmes de degré lorsque la vitesse de chauffage variait. C'est pourquoi le dispositif a servi uniquement à réchauffer le contenu du tube soit pour recommencer la mesure, soit pour en faire une nouvelle après introduction du réactif.

Dans le tube laboratoire on introduit 50 cm³ d'eau que l'on porte à 30°. On ajoute ensuite 30 g de sulfate de sodium anhydre. On détermine la température de transition, puis on ajoute les réactifs : le molybdate de sodium à l'état anhydre et l'acide sulfurique sous forme d'une solution 10 fois normale. On réchauffe si nécessaire (la chaleur de la réaction suffit parfois à ramener le sulfate de sodium à l'état anhydre) et on détermine le point de transition.

Détermination du point de transition.

On trace la courbe de refroidissement. Lorsque la température passe par la valeur attendue pour le point de transition, on introduit des germes de sulfate hydraté. Dans ces conditions, la recalescence reste faible, généralement de l'ordre de 0°1. La plus forte valeur observée est 0°26. La température remonte rapidement d'abord. Une vingtaine de minutes après l'amorçage elle est pratiquement stationnaire. Dix minutes après l'amorçage, cette température stationnaire est déjà atteinte à un centième de degré près. Après la vingtième minute, la température ne peut baisser que très lentement, car l'appareil ne perd que 6 calories par minute. Pour faire passer les 50 g d'eau dans la phase solide hydratée, il faudrait environ 10 heures. La concentration du molybdate dans la phase liquide ne varie donc que très lentement. Il en est par conséquent de même pour la température de transition.

Dans ces conditions, on peut admettre que la température mesurée à la vingtième minute correspond à un véritable équilibre, et c'est cette température que j'adopte comme température de transition.

Il est donc inutile de tracer la courbe de refroidissement. C'est la conclusion à laquelle je suis arrivé après en avoir tracé une soixantaine. Lorsque la température passe par la valeur attendue pour le point de transition, on déclanche un chronomètre et on introduit des germes de sulfate hydraté. On surveille la température jusqu'à ce qu'elle remonte et on note sa valeur minimum. Puis, à la vingtième minute, on mesure la température.

La recalescence ne doit pas être trop forte. En effet, si pour une recalescence de 0°8 il suffit de 11 minutes pour atteindre la température d'équilibre à 0°01 près, il faut 29 minutes dans le cas d'une recalescence de 1°9. Mais je n'ai pu obtenir des recalescences aussi fortes qu'en supprimant l'introduction de germes. Avec amorçage, la recalescence n'a jamais dépassé 0°26.

Détermination des abaisséments moléculaires.

Il faut remarquer que lorsqu'on observe la température d'équilibre, à la vingtième minute, une partie du solvant a disparu de la phase liquide. Cette quantité, qui peut se déduire de la vitesse de refroidissement (0°1 à la minute, soit 6 calories) est de l'ordre de 1,5 g. On peut ne pas en tenir compte si cette quantité est toujours la même, ou à peu de chose près la même, comme nous le verrons plus loin.

Les abaisséments moléculaires ont été déterminés par la formule :

$$A = \frac{206 \Delta t}{m} \times \frac{50 + v}{100}$$

Δt étant l'abaissement du point de transition, m la masse de molybdate introduite et v le volume, en cm^3 , de l'eau apportée par la solution d'acide sulfurique. 206 est la masse moléculaire du molybdate de sodium.

On peut comparer l'erreur qui résulte de cette façon de procéder aux diverses erreurs de mesure.

Erreur résultant du procédé. — La différence de température entre le point de transition et le milieu ambiant a varié entre 7°5 et 10°. La vitesse de refroidissement a donc varié du quart de sa valeur, et la quantité de solvant disparue à la vingtième minute a varié dans les mêmes proportions, soit de 0,75 0/0.

Erreur résultant des mesures de température. — Les plus faibles abaisséments mesurés sont de l'ordre du dixième de degré (fig. 1, courbe V). Le thermomètre est gradué en centièmes et on interpole le millième de degré. On ne peut pas espérer une précision meilleure que 0°002 dans la mesure de l'abaissement, ce qui entraîne une erreur de 2 0/0 sur l'abaissement moléculaire.

Les courbes I, II, III, IV et VI de la figure 1 ont été établies avec un thermomètre gradué en cinquantièmes de degré, et en interpolant le quart de division. L'erreur sur l'abaissement peut être évaluée à 0°005 environ. Pour le plus faible abaissement mesuré (0°2) l'erreur relative est de 2,5 0/0.

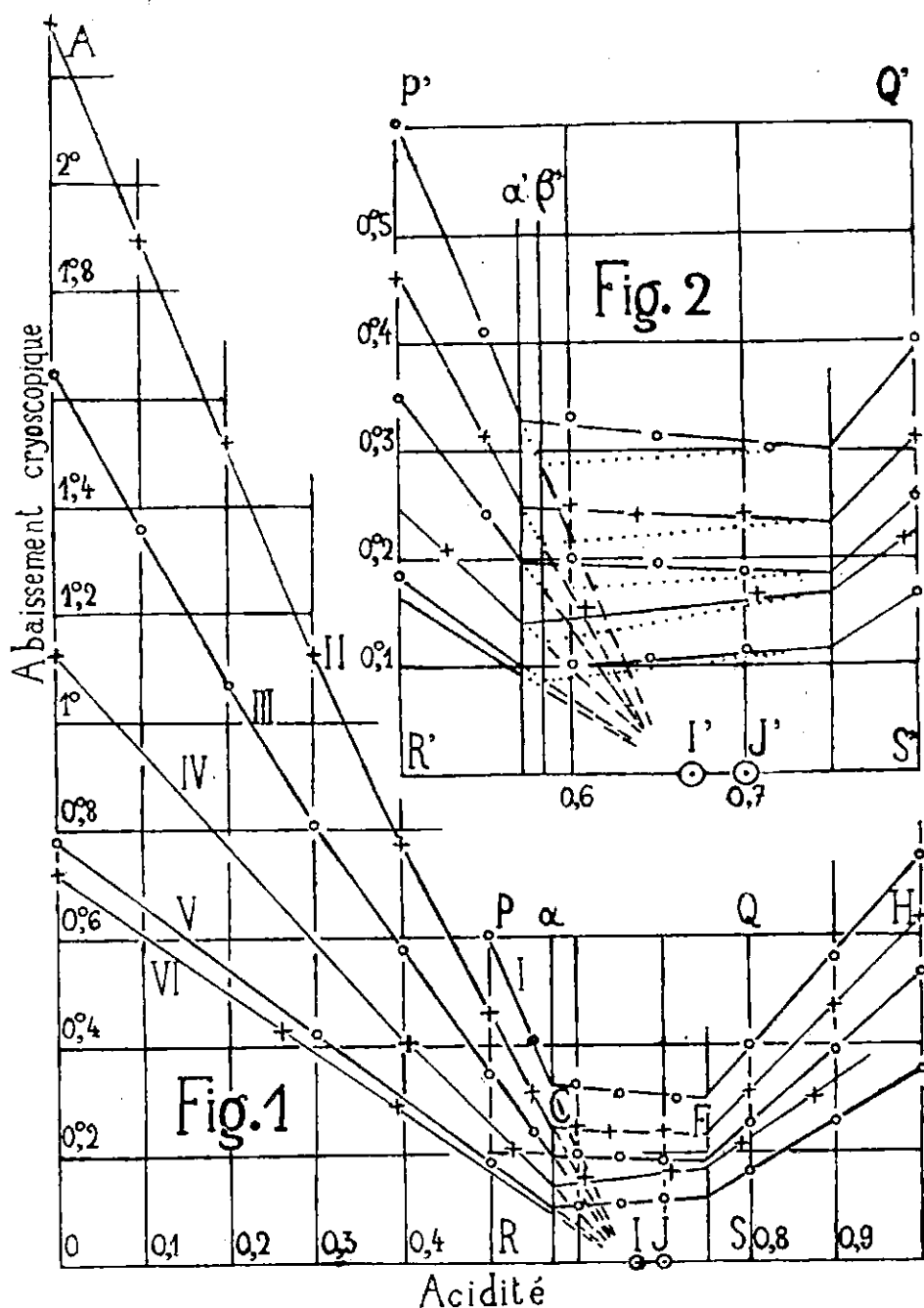
Erreur résultant de la mesure du volume d'acide sulfurique. — Cet acide est introduit au moyen d'une burette de 5 cm^3 graduée en vingtièmes et l'on interpole le centième de cm^3 . L'erreur dans cette mesure doit être de l'ordre de 0,02 cm^3 . Si l'on a utilisé 4 g de molybdate de sodium (fig. 1, courbe V) et si l'on se trouve sur la branche AC de la courbe de déplacement, cette erreur correspond à une variation de l'abaissement moléculaire de l'ordre de 1 0/0.

Donc, les abaisséments ainsi calculés peuvent servir à la détermination des masses moléculaires pourvu que la constante cryoscopique du solvant ait été déterminée dans les mêmes conditions.

A. Etude des courbes de déplacement.

La figure 1 représente les courbes obtenues en portant en abscisses le rapport x du nombre de molécules d'acide sulfurique

au nombre de molécules de molybdate neutre de sodium, rapport que nous appellerons *acidité* du mélange. En ordonnées, on a porté l'abaissement du point de transition.



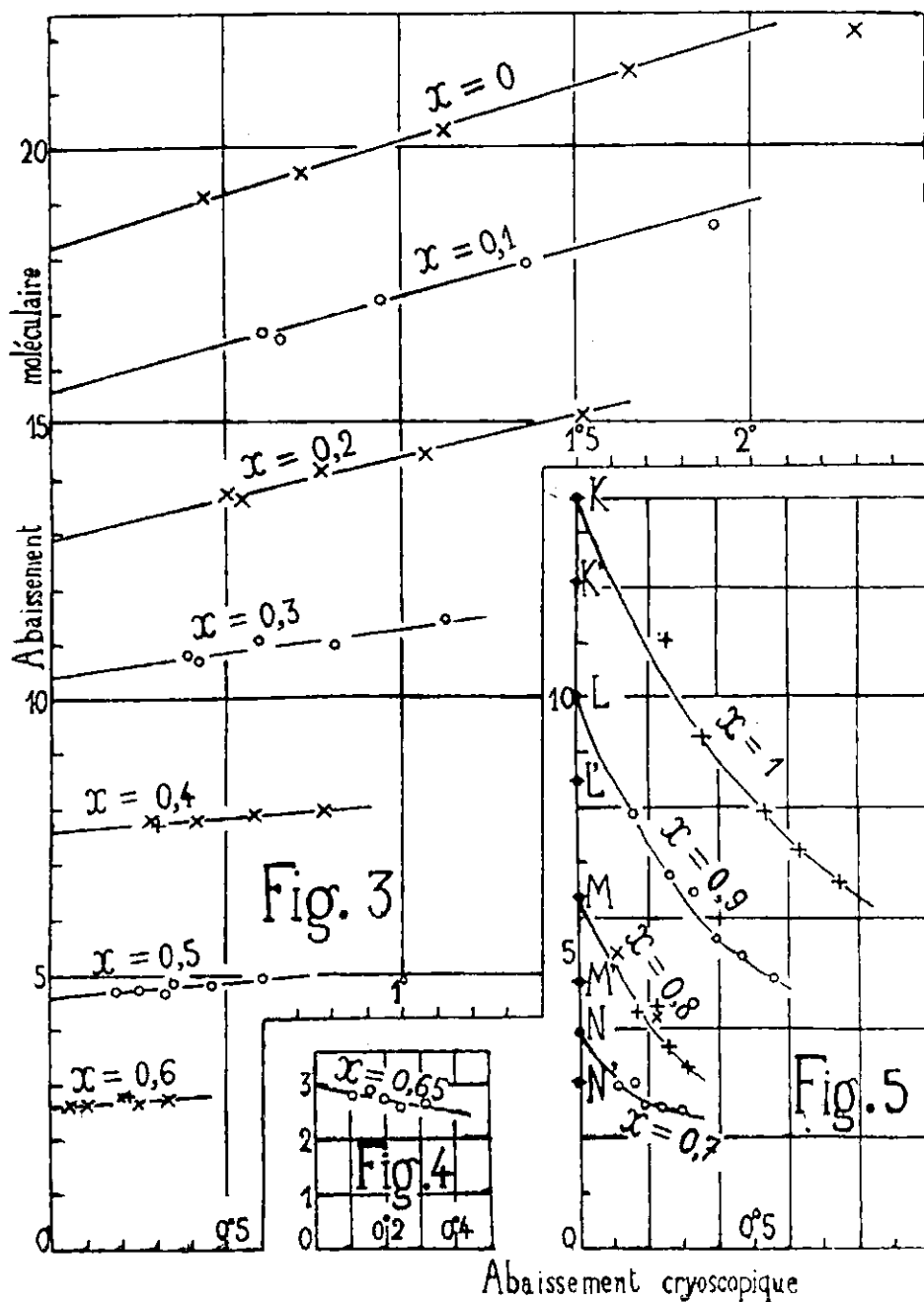
La courbe I correspond à 14,1 g de molybdate; elle n'a été tracée qu'entre les acidités 0,5 et 1. La courbe II (ACFH) correspond à 10,7 g de molybdate et les courbes III, IV, V et VI respectivement à 7,9 g, 5,7 g, 4,16 g et 3,8 g de molybdate. On constate que toutes ces courbes ont le même aspect: elles sont composées de trois branches pratiquement rectilignes AC, CF et FH.

La figure 2 représente l'agrandissement de la partie de la figure 1 qui est comprise entre les abscisses 0,5 et 0,8.

1° Etude de la branche AC.

La branche AC, rectiligne pour de faibles valeurs de la masse de molybdate introduite, est légèrement incurvée pour les valeurs élevées, la concavité tournée vers le haut. Cette légère courbure est d'ailleurs due à l'eau apportée par l'acide sulfurique, car si l'on porte en ordonnées, au lieu de l'abaissement du point de transition, l'abaissement moléculaire calculé en tenant compte de cette eau, la courbure disparaît presque totalement.

Si l'on prolonge les branches AC (en pointillés sur les figures 1 et 2) on constate qu'elles concourent en un point de l'axe des x . En admettant que le premier anion polymolybdique qui se forme est un anion paramolybdique, ce point de convergence devrait



être le point I d'abscisse 0,667 si la constitution de l'anion paramolybdique correspondait à la formule de Delafontaine. En admettant pour cet anion la formule de Rosenhelm en Mo_4 , les branches AC devraient concourir au point J d'abscisse 0,7. Or, les branches AC coupent toutes l'axe des x en des points dont les abscisses sont comprises entre 0,65 et 0,66. Ce premier fait confirme donc la formule de Delafontaine.

2° *Abcisse de la brisure C.*

On a tracé sur la figure 2, en traits pleins, la position que doit occuper la branche CF pour que les abscisses des brisures C et F soient exactement 0,571 et 0,75. L'abscisse 0,571 correspond à la formation du paramolybdate de Delafontaine. On a tracé en traits ponctués la position que devrait occuper la branche CF si le paramolybdate formé répondait à la formule de Rosenhelm. On voit que les résultats expérimentaux s'accordent bien mieux avec la première hypothèse.

3° *Etude de la branche CF.*

La branche CF est descendante pour les valeurs élevées de la masse de molybdate de sodium introduite. Cette allure est d'ailleurs due à l'eau apportée par la solution d'acide sulfurique. Si l'on remplace les abaissments du point de transition par les abaissments moléculaires calculés en tenant compte de cette eau, la branche CF devient presque horizontale. Pour les faibles valeurs de la masse de molybdate introduite, la branche CF est ascendante et la correction précédente ne fait qu'accentuer cette allure. On peut en conclure qu'en solution diluée le paramolybdate se transforme par acidification en un molybdate plus acide mais de masse moléculaire plus faible, conformément à l'hypothèse de Travers et Malaprade (1). En solution concentrée, par contre, la masse moléculaire de l'anion formé demeurerait du même ordre de grandeur que celle de l'anion paramolybdique.

4° *Abcisse de la brisure F.*

On observe une brisure à l'abscisse 0,75 comme dans toutes les études physicochimiques du déplacement de l'acide molybdique par un acide fort ou de la neutralisation de l'acide molybdique.

5° *Etude de la branche FH.*

La branche FH paraît rectiligne et ne présente pas de brisure nette pour $x = 0,875$, ce qui montre que la deuxième acidité de l'acide tétramolybdique doit être relativement forte. Sa tendance à l'ionisation doit être comparable à celle de la deuxième acidité de l'acide sulfurique en présence d'une grande quantité d'ions SO_4^{--} .

B. Détermination des abaisséments moléculaires à l'origine.

Les figures 3, 4 et 5 représentent les courbes tracées en portant en abscisses les abaisséments du point de transition et en ordonnées les abaisséments moléculaires, calculés en tenant compte de l'eau apportée par l'acide sulfurique. Ces abaisséments sont rapportés à une molécule gramme de molybdate neutre de sodium pour 100 g d'eau.

1° Du molybdate neutre au paramolybdate (fig. 3).

Les points expérimentaux s'alignent sur les droites, ce qui est l'indice d'un état de condensation peu ou pas affecté par la dilution. Cette constance de l'état de condensation se présente dans deux cas :

a) Les anions présents dérivent tous du même acide condensé. Mais dans ce cas l'état de condensation devrait être indépendant de x ;

b) Il n'y a pratiquement que deux anions molybdiques présents. Dans ce cas, comme il y a une relation entre le rapport de leurs concentrations et l'acidité x , le rapport des deux concentrations ne varie pas par dilution et par suite l'état moyen de condensation ne varie pas non plus. C'est cette dernière hypothèse qui convient dans l'intervalle étudié. Ce fait est confirmé par une étude potentiométrique précédemment publiée dans ce bulletin (7).

Le tableau suivant rassemble, pour chaque valeur de x :

Dans la colonne A : les valeurs expérimentales de l'abaissement moléculaire à l'origine.

Dans la colonne B : les valeurs théoriques calculées en admettant pour le paramolybdate formé la formule de Delafontaine.

Dans la colonne C : les valeurs théoriques calculées en admettant pour ce sel la formule de Rosenheim.

Dans la colonne D : les valeurs théoriques calculées en admettant qu'il se forme d'abord le sel $\text{Mo}_2\text{O}_{11}\text{Na}_4$, puis le paramolybdate selon Rosenheim (théorie de Jander (5)).

Dans la colonne E : les valeurs théoriques calculées en admettant qu'il se forme d'abord le sel $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ (théorie de M^{me} Zina Soubarew (6)).

On admet pour constante cryoscopique la valeur 18,2 déduite de la cryoscopie du molybdate neutre.

x	A	B	C	D	E
0,1	15,6	15,6	15,6	14,55	16,4
0,2	12,9	12,75	13,0	10,9	14,55
0,3	10,4	10,0	10,4	7,3	12,75
0,4	7,6	7,3	7,8	5,25	10,9
0,5	4,0	4,55	6,3	4,06	9,1
Moyenne des écarts ..		0,18	0,18	1,8	2,5

Il résulte de l'examen de ce tableau que la théorie D donne des abaisséments systématiquement trop faibles, et la théorie E des

abaisséments systématiquement trop forts. Les théories B et C donnent des valeurs également acceptables.

2° Du paramolybdate au tétramolybdate.

Les trois courbes correspondant aux acidités 0,6, 0,65 et 0,7 ont été tracées sur trois figures différentes (fig. 3, 4 et 5) car elles diffèrent peu par suite de la quasi-horizontalité de la branche CF. On constate que les deux premières sont rectilignes et la troisième incurvée. Cette incurvation est l'indice d'un état de condensation variable, et par suite de la présence de plus de deux anions polymolybdiques. Ce fait est en accord avec les résultats de l'étude potentiométrique (7). En admettant que les deux premières courbes sont rectilignes jusqu'au bout, on obtient pour la première un abaissement moléculaire à l'origine égal à 2,6 et pour la seconde égal à 3. Le premier nombre correspond à 7 atomes de molybdène et le second à 6. Ces deux résultats vérifient grosso modo l'hypothèse de Travers et Malaprade (1): transformation progressive du paramolybdate en tétramolybdate. Mais cette hypothèse exigerait pour les deux abaisséments moléculaires à l'origine les valeurs 2,92 et 3,45 supérieures aux résultats expérimentaux. Par ailleurs, faisant intervenir deux anions seulement, elle n'explique pas la courbure de la troisième courbe. Pour cette dernière (fig. 5) j'ai porté sur l'axe des abaisséments moléculaires le point N correspondant à l'hypothèse de Travers et Malaprade et le point N' par où devrait passer la courbe si l'anion tétramolybdique contenait 6 atomes de molybdène. La courbe peut passer par le point N et non par le point N'. Les résultats expérimentaux dans l'intervalle considéré peuvent donc être expliqués si l'on admet les hypothèses suivantes:

- a) Les courbes correspondant aux acidités 0,6 et 0,65 se relèvent pour des valeurs plus faibles de la concentration;
- b) En solution suffisamment étendue on peut admettre l'hypothèse de Travers et Malaprade.

Mais en solution concentrée un troisième ion doit intervenir. Pour 14,1 g de molybdate, l'abaissement moléculaire passe de 2,73 à 2,52. Si l'on admet que la loi limite de la cryoscopie peut encore s'appliquer, on en déduit que le degré de condensation moyen des anions passe de 6,7 à 7,2 lorsque l'acidité passe de 0,6 à 0,7. Évidemment, la loi ne peut pas s'appliquer, mais on peut conclure que la masse moléculaire de l'anion doit rester constante ou à peu près constante dans cet intervalle. Comme l'on observe toujours une brisure nette pour $x = 0,75$, il faut admettre que le troisième acide polymolybdique qui intervient contient un nombre pair d'atomes de molybdène. Ce serait donc vraisemblablement un acide en Mo_8 ou en Mo_6 .

3° Au delà du tétramolybdate (fig. 5).

On a porté sur l'axe des abaisséments moléculaires les points K, L et M où les courbes doivent couper cet axe dans l'hypothèse

où l'anion tétramolybdique contient 4 atomes de molybdène et les points K', L', M' par où passeraient ces courbes si l'ion en question contenait 6 atomes de molybdène. On voit que la première hypothèse correspond mieux aux résultats expérimentaux.

La courbure des courbes obtenues peut être expliquée par le fait que la deuxième acidité de l'acide molybdique n'est pas tout à fait forte. Mais il n'est pas impossible qu'une partie de cette courbure soit due aux anions molybdiques. En effet, pour 14,1 g de molybdate, les abaissments moléculaires sont, pour les trois acidités, étudiées respectivement égaux à 3,43, 4,89 et 6,63. Même si la deuxième acidité ne se manifestait aucunement, les valeurs théoriques des abaissments devraient être 4,55, 5,45 et 9,1. Bien que la loi limite de la cryoscopie ne puisse plus s'appliquer, les valeurs particulièrement basses de l'abaissment moléculaire mesuré suggèrent l'existence d'un anion plus condensé que l'anion tétramolybdique.

C. Conclusions.

Dans les conditions où j'ai opéré, c'est-à-dire vers 32° et en présence d'une quantité de sulfate de sodium :

1° Le molybdate neutre ne réagit pas sur le paramolybdate pour donner un composé intermédiaire. Par acidification du molybdate neutre on n'obtient ni le sel $\text{Mo}_8\text{O}_{11}\text{Na}_4$, ni le bimolybdate;

2° L'anion paramolybdique contient 7 atomes de molybdène, conformément aux mesures cryoscopiques de Darmois et Perin;

3° L'acidification du paramolybdate, en solution diluée, conduit à la formation d'un anion tétramolybdique bivalent et ne va pas plus loin;

4° En solution concentrée, l'acidification du paramolybdate doit donner des résultats plus compliqués. En même temps que la réaction observée en milieu dilué, d'autres réactions doivent avoir lieu, donnant naissance à des anions plus condensés, probablement en Mo_8 ou Mo_9 .

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. TRAVERS et L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 1543.
- (2) A.-V. NOVOSELOVA, *Zentralblatt*, 1932, **11**, 2163.
- (3) E. DARMOIS, Y. DOUCET et M. MURGIER, *C. R.*, 1939, **808**, 750.
- (4) DARMOIS et PERIN, *C. R.*, 1923, **177**, 764.
- (5) G. JANDER, K.-F. JAHR et W. HEUKESHOVEN, *Z. anorg. Chem.*, 1930, **194**, 406.
- (6) Z. SOUBAREW, *C. R.*, 1939, **208**, 584.
- (7) J. BYE, *Bull. Soc. Chim.*

N° 50. — Appareil en aluminium pour la nitration de la cellulose par les vapeurs nitriques; par Félix TROMBE.

(5.1.42.)

Nous avons montré précédemment (1) l'intérêt que présente pour la production de coton-poudre de taux d'azote variés, la nitration de la cellulose par les vapeurs sèches d'acide nitrique. Ce procédé met uniquement en œuvre dans la nitration elle-même, la cellulose et l'acide nitrique, alors que les autres méthodes de nitration nécessitent toujours la présence, au contact de la fibre de cellulose, d'un déshydratant ou d'un diluant du bain d'acide (2).

Nos essais effectués dans un appareil entièrement en verre rodé, portaient sur 4 g de cellulose et un poids d'acide nitrique, générateur de vapeurs, toujours suffisant pour que la composition de la phase vapeur reste pratiquement constante pendant la durée de la nitration. Pascal et Garnier (3) ont montré, en effet, que pour les solutions riches en acide nitrique (teneurs supérieures à 65 0/0 pour la pression de 40 mm.) la composition de la phase vapeur en équilibre avec la solution est bien plus concentrée en acide que celle-ci. On obtient entre autres sous 40 mm. de pression une vapeur à 99,5 0/0 de NO_2H en équilibre avec un bain générateur à 95 0/0. Il était donc possible de ramener continuellement au bain générateur les vapeurs condensées après leur passage sur la cellulose (vapeurs légèrement hydratées par la réaction d'estérification), sans que pour cela la composition des vapeurs émises soit par la suite notablement modifiée par la dilution du bain.

Ce dispositif en circuit fermé ne présente qu'un intérêt médiocre dans le cas d'opérations continues de type industriel, mais il permet pour les opérations de laboratoire, que l'on avait prévu de longue durée, de réaliser, sans dépenser de grosses quantités d'acide nitrique, une grande vitesse de passage des vapeurs sur la cellulose (conditions nécessaires *a priori* pour entraîner l'eau produite par la réaction de nitration). Nous avons d'ailleurs constaté, depuis ces premiers essais, que la réaction, extrêmement rapide au début, se poursuit ensuite assez lentement; la presque totalité de l'eau produite par l'estérification s'élimine donc en quelques minutes avec les premières vapeurs condensées; il serait possible de détourner celles-ci du circuit de retour vers le bain générateur.

Nos premiers essais, quoique effectués avec un appareil simplifié, ont eu lieu dans des conditions variées.

La réaction des vapeurs nitriques sur la cellulose avait été étudiée en fonction du temps, de la pression, de la température, de la concentration en acide du bain générateur, etc. Il manquait néanmoins dans ce premier montage le réglage de la surchauffe des vapeurs et la mesure des températures en différents points de la capacité de nitration (rôle des parois).

Les résultats publiés jusqu'en 1938 étaient suffisamment concluants pour encourager la construction d'un appareil plus

Important, pourvu des réglages et des dispositifs de contrôle qui s'étaient révélé indispensables.

La plupart des essais devant avoir lieu sous basses pressions, on ne pouvait réaliser en verre un appareil de diamètre suffisant. Nous avons donc recherché, tout d'abord, un métal résistant bien à chaud et à froid à l'acide nitrique dilué ou concentré.

L'aluminium, l'alpax et le duralumin ont été soumis à de multiples essais. Nous devons à l'amabilité de M. Junière, de l'Aluminium Français, d'avoir pu disposer d'échantillons d'alpax, de duralumin et surtout d'aluminium dont les teneurs diverses en impuretés (*) étaient parfaitement déterminées. Les échan-

TABLEAU I.

Attaque de l'aluminium en fonction du temps
température 20° C., perles en grammes par mètre carré.
Acide nitrique 93 0/0 de NO_3H .

Echantillons	Durée d'attaque			
	5 jours	11 jours	17 jours	23 jours
E. 99,99	0,81	1,9	2,6	3,6
E. 99,5	2,03	3,76	4,85	6,75
R. 99,99	0,69	1,6		

Acide nitrique à 100 0/0 de NO_3H .

Echantillons	Durée d'attaque		
	6 jours	12 jours	18 jours
E. 99,99	0,65	6,5	6,3
E. 99,5	0,05	0,5	0,2
R. 99,9	0,04	0,4	0,2

Nota. — Dans l'acide 100 0/0 les échantillons sont pratiquement non attaqués; ils paraissent même, après une légère perte les premiers jours, reprendre du poids (formation d'alumine insoluble).

TABLEAU II.

Attaques de l'aluminium en fonction de la température.
Durée, 7 heures, pertes en grammes par mètre carré.

0/0 de NO_3H	Température	E 99,99	E 99,8	E 99,5	R 99,99	R 99,8	R 99,5	Dural	Alpax
100 0/0	15°	0	0	0	0	0	0	0,02	0
	30°	0,07	0,06	0,09	"	"	"	0,04	0,04
	45°	0,12	0,1	0,26	"	"	"	"	"
	60°	0,28	0,34	0,40	0,24	0,33	0,39	0,04	0,06
93 0/0	15°	0,1	0,08	0,2	0,09	0,09	0,17	"	"
	30°	0,2	0,17	0,24	"	"	"	0,75	0,9
	45°	"	"	"	"	"	"	"	"
	60°	1,4	1,3	1,5	"	"	"	"	"
80 0/0	15°	2,9	2,6	"	"	"	"	"	"
	30°	2,86	3,1	"	3,9	"	4,0	6,7	7,3
	45°	12,5	"	"	"	"	"	"	"
	60°	17,2	16,0	21,0	18,7	"	"	"	70,6

(*) Surtout fer et silicium.

tillons d'aluminium, soit écrouis (E), soit recuits (R), étaient à 99,99, 99,8 ou 99,5 0/0 de métal. Des pièces d'aluminium pur, soudées à l'autogène ont été également mises à notre disposition.

Nos essais d'attaques avaient lieu sur des échantillons dégraissés, de surface totale connue, pliés en forme de V et placés debout suivant un plan perpendiculaire au dièdre, dans le bain d'acide contenu dans un flacon rodé. Le temps, la température d'attaque, la concentration de l'acide, ont été les variables principales de ces essais.

Les tableaux I et II les résument. Nous pouvons en conclure que :

1° L'alpax et le duralumin qui résistent mieux que l'aluminium dans l'acide nitrique très concentré (*) résistent nettement moins bien dans l'acide dilué; leur emploi est donc à proscrire, d'autant plus que l'aluminium pur, malléable, s'adapte beaucoup plus facilement à la construction d'un appareil présentant de nombreux ajutages et de multiples soudures.

Les différents échantillons d'aluminium qui nous ont été soumis se comportent de façon assez voisines dans les différents bains d'acide, la résistance du métal à 99,5, un peu moins bonne que celles des métaux à 99,8 et 99,99, est néanmoins très convenable pour les conditions opératoires que nous envisageons (concentration de l'acide $>$ à 85 0/0). Les soudures de l'aluminium au chalumeau sont également très peu attaquées.

Nous n'avons pas observé non plus pour les échantillons à demi immergés, de corrosion plus grande dans le plan de séparation du bain d'acide et de l'air.

Il a donc été décidé de faire construire un appareil en aluminium pur (teneur en métal supérieure à 99,5 0/0) dont les dimensions et les caractéristiques permettront l'étude complète et l'extrapolation semi-industrielle du procédé de nitration en phase vapeur.

Nous avons pu, grâce à la collaboration de la Société l'Aluminium Français et à celle de M. Lequeux, réaliser cet appareil entièrement assemblé par soudure autogène (*) ou joints métalloplastiques en aluminium. Le métal (feuilles, tubes et barres) qui a servi à sa construction, a été analysé spécialement (tableau III).

TABLEAU III.

Impuretés	Plaque 15/10	Plaque 50/10	Tube 30/40	Tube 16/24	Barre 20 mm
Fer	0,09 0/0	0,08 0/0	0,12 0/0	0,12 0/0	0,00 0/0
Silicium	0,69 0/0	0,08 0/0	0,06 0/0	0,00 0/0	0,06 0/0
Cuivre	0	0	0	0	0
Manganèse ..					
Magnésium ..					
Zinc					

(*) Sauf dans le cas de l'acide à 100 0/0 qui n'attaque pratiquement pas l'aluminium.

(*) D'après des essais industriels, l'aluminium soudé à l'autogène résiste mieux à la corrosion nitrique que s'il est soudé électriquement.

Stabilité de la réaction.

Dans les nitrations en milieu liquide la grande masse calorifique du bain nitrant limite tout échauffement local de la fibre de cellulose. Le rapport du poids de bain au poids de cellulose variant de 20 à 50, la réaction est très stable et les classiques « prises en feu » n'ont jamais lieu pendant l'immersion de la fibre mais à l'essorage du coton-poudre. Il n'en est pas de même si l'on fait agir sur la cellulose non plus un liquide mais une vapeur sous basse pression, ou même sous la pression normale; l'estérification de la cellulose dégage une quantité considérable de calories que le passage, même très rapide, des vapeurs nitriques ne peut éliminer assez vite; il en résulte au début de la nitration une montée en flèche de la température, montée d'autant plus élevée que la pression des vapeurs nitriques est plus grande.

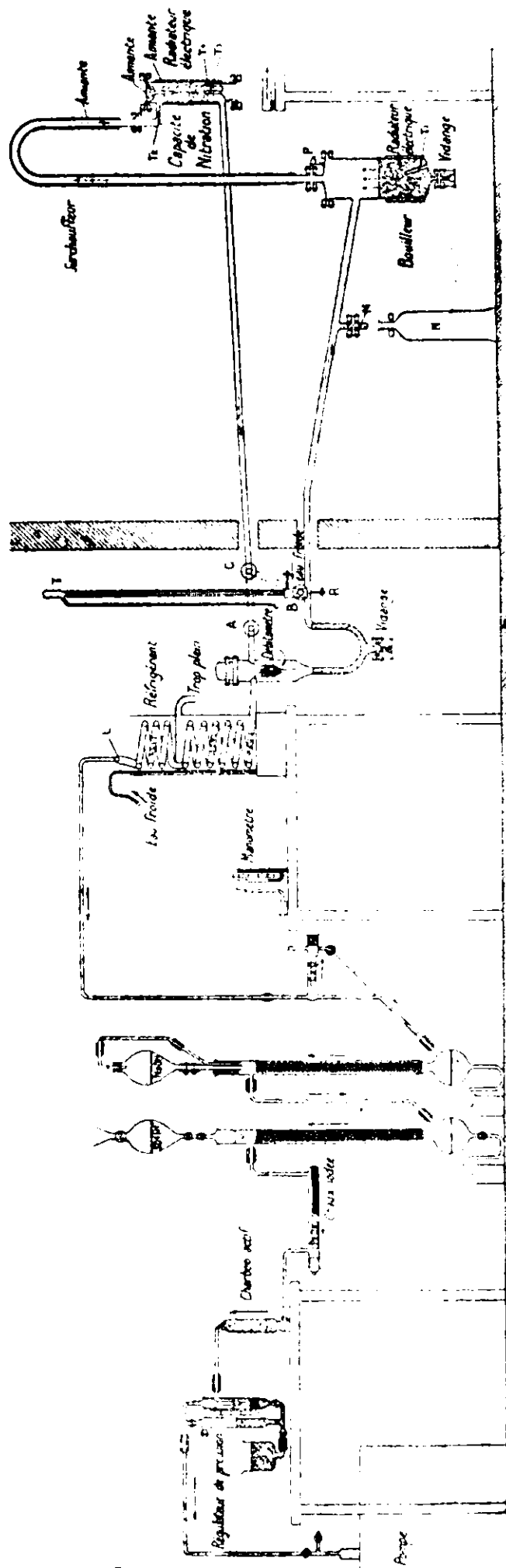
Les températures maximum que nous avons pu observer dans notre première chambre de nitration en verre étaient-elles limitées par l'action de parois très voisines, ou au contraire par une dissociation de la nitrocellulose, en présence de vapeurs nitriques?

L'appareil en aluminium pur que j'avais fait réaliser entièrement en juillet 1939, et que je n'ai pu utiliser moi-même par suite des événements, devait me permettre de répondre à ces questions: comme on le verra, l'étude très complète de nitrations par les vapeurs sous basse pression faite en 1939-1940 avec cet appareil par MM. Champetier et Foëx permet de très intéressantes conclusions sur le mécanisme de la réaction.

Caractéristiques de l'appareil de nitration.

Nous avons déjà décrit au bulletin de la Société Chimique le montage d'ensemble d'une installation de nitration par les vapeurs nitriques (4) pour le traitement de faibles quantités de cellulose. L'appareil représenté (fig. 1) possède la même installation de pompage et de régulation des basses pressions que le premier dispositif. Une pompe à palettes à grand débit abaisse la pression à 1/20 de mm. de mercure, dans la canalisation primaire d'un surpresseur régulateur de pression (5) permettant de régler la pression entre 0 et 150 mm. Ces appareils sont protégés de l'action des vapeurs nitriques et surtout des vapeurs nitreuses par un ensemble d'absorbants (à charbon actif, à anhydride phosphorique, à acide sulfurique et enfin à soude). L'acide sulfurique et la soude coulent d'une façon continue dans de longues colonnes en sens inverse du courant gazeux (*). En dérivation, un manomètre protégé par un tube à chaux indique la pression dans l'ensemble des appareils d'aluminium (réfrigérant, capacité de nitration, bouilleur). Une forte canalisation de verre relie en (L₁) les appareils absorbants à la partie supérieure du condenseur de

(*) Très faible circulation d'air résultant de l'ensemble des fuites de l'appareil en aluminium.



Acide nitrique --- Sens de circulation des vapeurs nitriques

vapeurs nitriques, tube épais d'aluminium enroulé en spirales suivant un axe vertical.

Considérons le fonctionnement d'ensemble de l'appareil : l'acide de titre convenable est introduit par siphonnage dans le bouilleur, capacité d'aluminium cylindrique fermée par joints rodés en haut et en bas. La cellulose cardée auparavant est placée, non tassée, pour permettre la circulation facile des vapeurs, dans la capacité de nitration ; une double grille à mailles de dimensions différentes permet de retenir les débris de linters de coton susceptibles d'être entraînés dans les tuyauteries par le courant d'acide gazeux. La pression voulue est ensuite réalisée.

L'appareil, pendant la nitration, est branché de telle sorte que les vapeurs nitriques suivent le trajet suivant : bouilleur, surchauffeur, capacité de nitration, tube incliné vers C, communication directe entre C et A, et écoulement dans le débitomètre d'une partie de l'acide déjà condensé ; les vapeurs nitriques doivent s'engager ensuite dans le réfrigérant où elles sont à peu près totalement condensées par l'eau à 15° (si la pression réalisée dans l'appareil ne s'abaisse pas au-dessous de 40 mm. de mercure). L'acide liquide descend continuellement du réfrigérant vers le débitomètre. Il tombe ensuite du débitomètre, forme joint étanche dans le tube en U situé en dessous et retourne par un tube d'aluminium faiblement incliné à la partie supérieure du bouilleur. Sur ce dernier trajet se trouve aussi le joint M qui peut être remplacé par la bouteille d'aluminium N. L'appareil fonctionne alors comme récupérateur d'acide très concentré ; un acide impur distillé dans le bouilleur donne des vapeurs très concentrées qui, après condensation, s'accumulent dans la capacité N.

La marche d'une nitration comprend :

1° *La réalisation d'une pression stable dans l'ensemble de l'appareil ;*

2° *Le chauffage du bouilleur ;*

3° *Le réglage du tube surchauffeur ;*

4° *Le chauffage préalable de la capacité de nitration, pour éviter sur les parois métalliques les condensations d'acide liquide (on sait que l'acide concentré dissout les nitrocelluloses à faible taux d'azote ;*

5° *La mesure du débit de l'acide liquide (*) (volume débité par heure). On aura ainsi une idée de la vitesse de passage des vapeurs nitriques au cours de la réaction.*

6° *La mesure des températures :*

a) *du bain d'acide liquide (bouilleur) ;*

b) *des vapeurs surchauffées ;*

c) *des différents points de la capacité de nitration (centre*

(*) Le dilatomètre que j'ai réalisé est constitué par une capacité de volume connu dont le siphonnement se produit automatiquement à intervalles réguliers dès qu'un certain niveau est atteint. Le volume d'acide débité est ainsi connu à qq. 0/0 près.

supérieur de la cellulose, centre inférieur et partie latérale inférieure.

L'appareil à nitration proprement dit étant placé dans une pièce isolée, protégé par des blindages (*), le contrôle de son fonctionnement est effectué de l'extérieur; l'opérateur, à l'abri derrière une épaisse muraille, règle les circuits électriques de chauffage et de surchauffe, et contrôle constamment à distance, à l'aide de couples thermoélectriques isolés au quartz et placés dans des gaines d'aluminium soudées, les températures des différents points du circuit parcouru par les vapeurs nitriques. Un viseur étanche permet d'observer de loin la fréquence du siphonnement du débitomètre en verre, jaugé au préalable, qui reçoit l'acide condensé.

La nitration peut être arrêtée immédiatement si l'on rétablit la pression atmosphérique dans l'ensemble de l'appareil; ceci par ouverture d'un ajutage latéral situé à côté du surpresseur à mercure; l'air admis chasse les vapeurs nitriques vers le bouilleur, mais il convient d'arrêter le chauffage de ce dernier avant ceux du surchauffeur et de la capacité de nitration pour éviter les condensations et éliminer l'acide qui pourrait rester adsorbé et non combiné à la nitro-cellulose.

Il pourrait être dangereux de déboulonner les couvercles de la capacité de nitration en présence de nitrocellulose chaude soumise à l'action de l'air plus ou moins humide. J'ai prévu pour éviter cet inconvénient un dispositif de sécurité qui consiste à noyer dans la capacité de nitration elle-même la nitrocellulose fraîchement préparée. Dans ce but, le joint C peut être relié soit au joint A (communication avec le débitomètre), soit au joint B (communication avec une arrivée d'eau). L'eau admise en B pénètre par C dans le tube incliné puis monte dans la capacité de nitration au contact de la nitrocellulose. L'ascension de l'eau dans une des branches du tube surchauffeur est limitée par le trop-plein T, et l'on évite ainsi l'hydratation de l'acide contenu dans le bouilleur. Un robinet de vidange R placé sous l'ajutage permet d'éliminer complètement les eaux faiblement acide résultant de ce premier lavage du coton poudre. On pourrait d'ailleurs, avant de déboulonner les calottes supérieures et inférieures de la capacité de nitration, procéder ainsi à un lavage complet. Dès l'imprégnation du coton-poudre par l'eau, sa manipulation ne présente naturellement plus aucun danger.

Cet appareil, qui a été utilisé jusqu'à maintenant sous basse pression, était également prévu pour des essais sous la pression normale.

Un courant de gaz (air, azote) peut être admis par l'orifice rodé P, prolongé vers le bas dans la partie inférieure du bouilleur. Le gaz, divisé en fines bulles, par un ajutage approprié, remonte dans le bain d'acide en se saturant de vapeurs nitriques très concentrées; ces vapeurs sont de composition assez voisines de

(*) Ces précautions, prises pour parer à toute éventualité, se sont révélées superflues par suite du caractère équilibré de la réaction.

celles que l'on obtient sous vide et pour la même température avec un même acide générateur. Le courant gazeux passe ensuite dans le surchauffeur puis dans la capacité de nitration et suit le même circuit que les vapeurs sous pression réduite. Débarrassé dans le condenseur de la plus grande partie des vapeurs, il est ensuite éliminé. Nous avons envisagé de réaliser pour les essais sous la pression normale des formes de cuve à nitration beaucoup plus larges, inutilisables sous basses pressions mais plus adaptées à la nitration rapide de grandes surfaces de cellulose en couches minces. La nitration sous la pression atmosphérique permet aussi la réalisation d'un appareil de type continu à contre courant dans lequel l'acide nitrique aurait été utilisé au maximum de ses possibilités de réaction. L'emploi de vapeurs mixtes avait été également envisagé. Tous ces essais n'ont pu être encore réalisés.

Les études faites par MM. Champetier et Foëx (6) (7) sous basse pression permettent d'importantes conclusions :

1° Résistance du matériel.

L'aluminium pur commercial qui entrait dans la construction de l'appareil a bien résisté à la corrosion nitrique. Il a été soumis pendant près de 200 heures au contact d'acides de dilutions variées, à des températures comprises entre 15 et 70°. Aucune pièce n'a présenté de trace d'attaque importante. En certains points, les soudures paraissent légèrement creusés, mais sont parfaitement étanches.

Dans le bouilleur, soumis à des acides plus hydratés que les autres parties de l'appareil, la ligne de séparation acide-gaz est à peine indiquée et ne présente pas de corrosion profonde, les joints métalloplastiques d'aluminium sont également inattaqués.

L'emploi de l'aluminium pur dans la réalisation industrielle d'un procédé de ce genre pourrait donc être envisagé;

2° Protection des appareils producteurs de vide.

Il convient de souligner aussi la parfaite protection réalisée en avant des appareils de pompage et de régulation de la pression par les appareils absorbeurs utilisés : circulation de soude et d'acide sulfurique, absorption de la vapeur d'eau résiduaire par l'anhydride phosphorique et enfin, blocage total des vapeurs nitreuses et nitriques par du charbon actif;

3° Mécanisme de la nitration en phases vapeurs.

Notre premier appareil en verre ne permettait aucun réglage de la surchauffe; il en résultait dans certaines conditions opératoires une condensation d'acide sur les parois de la chambre de nitration; cet acide condensé dissolvait le coton-poudre moyennement nitré obtenu dans la première phase de la nitration, d'où l'aspect corné et dur, dans quelques essais, des fibres périphériques.

Les échantillons cornés sont très difficiles à stabiliser et rejettent longtemps de l'acide nitrique.

Cette gélatinisation est totalement supprimée dès que la surchauffe est suffisante. Il ne suffit pas, en effet, d'avoir des vapeurs sèches à l'arrivée dans la chambre de nitration; la réaction elle-même hydrate l'acide et augmente le point d'ébullition du

mélange (3); la température de surchauffe et de la capacité de nitration doit être telle que les températures d'ébullition de tous les mélanges acide nitrique-eau, pour la pression considérée, lui soient inférieures. En pratique l'hydratation locale même dans la fibre n'est jamais considérable car la forme nitrante de l'acide nitrique disparaît pour une certaine dilution et la réaction s'arrête. Une surchauffe de l'ordre de 10 degrés est amplement suffisante pour éviter toute gélatinisation. Les essais de M. Foëx effectués dans ces conditions donnent des nitrocelluloses irréprochables, même au contact des parois de la cuve d'aluminium.

La conclusion la plus importante que permettent les essais fait avec cet appareil consiste dans le caractère équilibré de la réaction de nitration. Nous avons constaté en phase liquide la dénitrification de coton-poudre par l'acide dilué; en phase vapeur l'action de l'acide dilué n'a pas été éludé aussi complètement; par contre un autre facteur, la température, intervient pour limiter la réaction : 1° pour une même pression le maximum de température est toujours à peu près le même quelle que soit la température initiale de nitration (6); 2° nous avons déjà constaté dans les premiers essais que la température maximum atteinte est d'autant plus considérable que la pression est plus élevée; 3° le diamètre de la cuve de nitration n'influe pratiquement pas sur la température atteinte dans la masse de cellulose (nos essais en cuve de verre et ceux de M. Foëx en cuve d'aluminium donnent à pression égale et pour un même acide générateur sensiblement les mêmes températures maximum de nitration (*). La réaction a donc les principaux caractères d'une réaction d'équilibre.

A pression constante la température maximum atteinte est indépendante: 1° de la surchauffe des vapeurs et du coton; 2° du diamètre de la capacité de nitration (**).

Sans insister sur le détail et les conclusions des nombreux essais faits par MM. Champetier et Foëx, et pour lesquels je renvoie à leurs mémoires, constatons néanmoins que le but proposé est atteint; nous savons maintenant que le traitement de la cellulose par les vapeurs nitriques présente un caractère de stabilité pratiquement indépendant des conditions opératoires et de la quantité de matière première mise en œuvre.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560. — *Mémorial des Poudres*, 1938, 28, 308.
- (2) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 894.
- (3) PASCAL et GARNIER, *Ann. Chim. Phys.* (9), 1921, 15, 253.
- (4) A. BOUCHONNET et F. TROMBE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 715.
- (5) F. TROMBE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 710.
- (6) Marc FOEX, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, 8, 381.
- (7) G. CHAMPETIER et Marc FOEX, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, 8, 115.

(*) Les deux thermocouples inférieures de la cuve à nitration en aluminium (thermocouple central et thermocouple latéral) donnent aussi les mêmes indications.

(**) Une augmentation de pression des vapeurs fait évoluer la réaction dans le sens d'une fixation des vapeurs nitriques et a pour conséquence une élévation de température due à la réaction exothermique.

N° 51. — Recherches sur des composés organométalliques.**I. — Méthode rapide de préparation des sels d'éthylmercure à partir du bromure d'éthyle; par P. RUMPF.**

(14.1.1942.)

L'action du chlorure mercurique sur le bromure d'éthylmagnésium fournit un mélange des deux halogénures d'éthylmercure, avec un rendement de l'ordre de 75 0/0. Mise au point de cette préparation et d'une méthode, pratiquement quantitative, permettant de transformer le mélange en chlorure ou en bromure pur.

Dans une excellente mise au point, G. Vitte et P. Mesnard (1) ont récemment précisé les conditions d'obtention du chlorure d'éthylmercure suivant la technique de Frankland et Duppa action du chlorure mercurique sur le diéthylmercure, lui-même obtenu à partir de l'iodure d'éthyle et de l'amalgame de sodium. Cette publication m'incite à faire connaître les résultats auxquels je suis parvenu dans le même domaine, par une voie toute différente.

Comme nous le verrons au cours de cette suite de recherches, les sels d'éthylmercure constituent une matière première pour la fabrication de composés qui présentent un intérêt pharmacologique. Il s'agissait, dans le cas présent, de mettre au point un procédé économique, susceptible d'être réalisé à l'échelle semi-industrielle, avec le minimum de danger. On peut éviter à la fois l'emploi d'iodure d'éthyle et la manipulation du diéthylmercure en ayant recours à une variante de la synthèse organomagnésienne découverte par Marvel et Gould (2), (3), fréquemment utilisée, depuis, pour la préparation de sels d'alcoylmercures (4), (6), ainsi que pour l'identification de bromures et d'iodures d'alcoyles ou d'aryles (4), (5).

Par chauffage avec un léger excès de bromure mercurique, suivi d'une évaporation à sec, la solution étherée du bromure d'éthylmagnésium fournit exclusivement le dérivé organomercurique dissymétrique que l'on isole très pur, avec un bon rendement, après une ou deux cristallisations dans un grand volume d'alcool. En cherchant à obtenir de la même manière les chlorures d'alcoylmercures, Marvel et ses collaborateurs ont eu des résultats moins satisfaisants : les chlorures d'alcoyles réagissent mal avec le magnésium (4); l'action du chlorure mercurique sur le bromure d'alcoylmagnésium donne un mélange des deux halogénures d'alcoylmercure, inséparables par recristallisation (2).

Ces conclusions ont été parfaitement vérifiées au cours du présent travail : un essai sur 22 g de chlorure d'éthyle et 70 g de chlorure mercurique (introduit après une attaque laborieuse et très incomplète du magnésium) n'a donné que 22 g de chlorure organométallique pur (rendements : 25 0/0 par rapport à l'halogénure d'alcoyle; 32 0/0 par rapport au sublimé corrosif). Notons cependant que, si l'on a seulement en vue la préparation de

l'organomercurique dissymétrique, même sous cette forme imparfaite, la méthode magnésienne est certainement moins onéreuse que celle qui exige l'emploi d'un dérivé iodé.

Le chlorure mercurique, peu coûteux, est par ailleurs plus soluble que le bromure dans l'éther, l'alcool et l'eau; aussi réagit-il mieux et plus rapidement avec la solution organomagnésienne, ce qui permet de diminuer le volume d'éther anhydre mis en jeu et d'abrèger le temps de chauffage. On peut, sans inconvénient, en introduire un excès de 5 à 10 0/0 par rapport à la quantité théorique, à cause de son élimination facile lors de la reprise par l'eau et au cours de la cristallisation du produit de la réaction dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

Ces observations permettent de conclure qu'il est particulièrement avantageux de préparer le cation éthylmercure sans se préoccuper de l'homogénéité de l'anion. Signalons, par exemple, qu'un mélange, purifié par cristallisation dans l'alcool et fondant vers 195°, obtenu à partir d'une molécule de bromure d'éthyle et de 1,03 molécule de sublimé soigneusement desséché, renfermait environ 60 0/0 de bromure et 40 0/0 de chlorure d'éthylmercure. Le rendement, calculé en tenant compte de ce résultat analytique, atteint 75 0/0 par rapport au bromure d'éthyle. Employé en excès (ou en quantité théorique, après détermination de la masse moléculaire moyenne), un tel mélange peut être directement utilisé pour la fabrication du *merthiolale*, sel de sodium de l'acide éthylmercurithiosalicylique.

Après départ total ou partiel de l'éther, la masse doit être désagrégée par de l'eau renfermant au plus 1 0/0 d'acide chlorhydrique. Il faut éviter surtout d'introduire de l'acide dans l'alcool utilisé pour la cristallisation; sinon, un chauffage trop prolongé risquerait d'entraîner une diminution appréciable du rendement, par destruction de composé organomercurique dissymétrique.

C'est là un point essentiel dont il faut tenir compte lors de la transformation éventuelle du mélange d'halogénures en sels purs. Cette opération peut être quantitative. Une méthode particulièrement sûre et rapide consiste, par exemple, à filtrer et à jeter dans de l'acide chlorhydrique dilué la solution concentrée de sel soluble, obtenue par précipitation des halogènes au moyen d'un faible excès de nitrate d'argent, dans l'alcool bouillant.

On peut aussi passer par la base, mais l'hydroxyde d'éthylmercure, très soluble dans l'eau, est difficile à séparer du bromure alcalin formé. La précipitation directe d'une solution fortement alcaline par un excès d'acide chlorhydrique, mode opératoire préconisé par Slotta et Jacobi (6), fournit, dans ce cas, un produit qui renferme encore du brome décelable par la réaction de Denigès. Ce traitement doit être répété plusieurs fois si l'on veut tendre vers une pureté parfaite, ce qui entraîne des pertes de temps et de matière. Il en est de même de l'isolement de la base à l'état pur, mis au point par ces deux auteurs (action d'un excès de lessive méthylique de potasse, à 40 0/0, sur une solution du bromure dans l'alcool éthylique; évaporation à sec, sous pression

réduite vers 60°; cristallisation dans la pyridine anhydre). Pour éviter l'emploi de sels d'argent (dont la récupération est d'ailleurs facile), mieux vaut faire agir l'hydracide, en solution aqueuse, sur la base éthoxylée $C_2H_5 \cdot Hg \cdot OC_2H_5$ préparée par l'éthylate de sodium, au sein d'alcool absolu (les halogénures alcalins, pratiquement insolubles dans ce milieu, ayant été, en majeure partie, éliminés par filtration).

Le bromure d'éthylmercure fond vers 196°; le point de fusion du chlorure, à peine inférieur, ne peut ni être considéré comme un critère de pureté ni même être déterminé avec précision au bloc Maquenne, car on observe une sublimation du produit pur, immédiate à 194°.

L'hydroxyde d'éthylmercure est très caustique. Le chlorure présente une toxicité supérieure à celle du diéthylmercure lui-même (7). Leur manipulation ne comporte cependant aucun danger si l'on a soin d'éviter, dans le premier cas, les contacts directs avec la peau et, dans le second cas, la respiration des vapeurs émises par sublimation dès 40° et, notamment au cours des filtrations chaudes, lors de l'ébullition de solutions alcooliques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du mélange d'halogénures : $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Hg^+ X^-$.

Dans un ballon de 1 litre, renfermant 12,5 g de magnésium, on fait couler d'une ampoule montée à côté d'un réfrigérant à reflux 30 cm³ d'un mélange de 55 g de bromure d'éthyle sec (environ 0,5 mol.) et de 60 cm³ d'éther anhydre. Lorsque la réaction est amorcée, on ajoute 100 cm³ d'éther et on maintient l'ébullition par addition, goutte à goutte, du reste de la solution de bromure; puis on fait bouillir 1/2 heure au bain-marie. Le magnésium a alors pratiquement disparu et il est inutile de décantier la solution limpide. Après avoir enlevé l'ampoule, on introduit, par la tubulure latérale, 120 cm³ d'éther anhydre et, peu à peu, en refroidissant et en agitant énergiquement, par petites portions, 140 g (0,515 mol.) de chlorure mercurique (soigneusement desséché vers 105° et refroidi dans un dessiccateur à vide). Chaque addition de sublimé entraîne une ébullition violente; on observe une dissolution totale au début, puis un abondant précipité que l'on désagrège par une vive agitation.

Après 4 heures d'ébullition au bain-marie, interrompues par deux désagréments, le produit est jeté avec précaution dans un ballon de 2 litres, renfermant 800 cm³ d'acide chlorhydrique à 10/100. On distille l'éther, lavé sur filtre le résidu solide, exprime l'eau et sèche à l'air sous hotte.

La purification s'effectue au mieux par 4 ou 5 épuisements au moyen d'alcool bouillant (1.250 cm³). Après passage à travers un filtre à plis, sur un entonnoir chauffé par un serpentín de vapeur, la solution refroidie fournit une abondante cristallisation de magnifiques écailles nacrées et peut être utilisée pour les épuisements suivants. Rendement: 105-110 g.

Préparation du chlorure ou du bromure d'éthylmercure pur

a) *Au moyen d'éthylate de sodium.* — 15 g du mélange précédent sont introduits, vers 50°, dans la solution obtenue en attaquant 2,5 g de sodium par 100 cm³ d'alcool absolu. Les lamelles brillantes disparaissent rapidement. Après refroidissement vers 10°, on sépare un fin précipité par filtration sur Iéna et on ajoute 300 cm³ d'acide chlorhydrique à 2 0/0, ou une quantité équivalente d'acide bromhydrique dilué; on lave, essore à fond et sèche le nouveau précipité; puis, on lui fait subir une cristallisation dans l'alcool. On peut employer un soxhlet, car le chlorure d'éthylmercure supporte assez bien une ébullition de plusieurs heures dans l'alcool, s'il a été soigneusement débarrassé, par lavages à l'eau, de toute trace d'acide. Rendement : 11 g de chlorure (80 0/0).

b) *Au moyen de nitrate d'argent.* — 5 g du mélange de sels sont dissous dans 150 cm³ d'alcool à 95° bouillant. On ajoute 3 g de nitrate d'argent en solution dans quelques cm³ d'eau chaude, puis à nouveau 5 g de sels d'alcoylmercure et 3 g de nitrate d'argent. On filtre, à chaud, et contrôle la présence d'un excès d'ions Ag⁺, au moyen d'un papier au chromate de potassium. Le précipité fourni par un excès d'hydracide dilué est jeté sur filtre, après refroidissement complet, soigneusement lavé à 2 ou 3 reprises avec un peu d'eau, essoré à fond et épuisé par l'alcool bouillant. Rendement en chlorure pur : 9,0 g (98 0/0).

(Institut de Chimie de Paris, Laboratoire de Perfectionnement.)

N° 52. — Recherches sur des composés organométalliques.**II. Etude de quelques sels d'alcoylmercures à longue chaîne hydrocarbonée; par P. RUMPF.**

(14.1.1942.)

Généralisation du travail précédent. Préparation et purification des hydroxydes, nitrates, chlorures et bromures de dodécyl-, tétradécyl-, hexadécyl- et octodécylmercure, du perchlorate d'hexadécylmercure.

La méthode décrite dans le travail précédent peut être étendue à tous les bromures organiques qui fournissent un magnésien. Je l'ai utilisée pour la synthèse de composés aliphatiques à longue chaîne, difficilement accessibles par une autre voie et encore inconnus, à l'exception du bromure de dodécylmercure décrit par Marvel, Gauerke et Hill (4) et de 3 dérivés hexadécylés obtenus impurs par Slotta et Jacobi (6). Je désirais à la fois avoir en mains de nouveaux organomercuriques dissymétriques, susceptibles d'être condensés avec l'acide thiosalicylique, et étendre à quelques halogénures d'alcoyles de rang élevé, dérivés de matières grasses naturelles, la méthode d'identification proposée par Marvel.

Les préparations n'ont présenté aucune complication particulière, en dehors des deux points suivants : 1° La formation de l'organomagnésien est plus difficile que dans le cas du bromure d'éthyle et souvent incomplète. On obtient cependant des rendements presque aussi élevés si l'on a soin d'éviter de séparer le magnésium par décantation, avant d'ajouter le chlorure mercurique.

2° La dissolution des halogénures d'alcoylmercures de grande masse moléculaire exige des volumes excessifs d'alcool bouillant. Mieux vaut utiliser un solvant mixte renfermant 50 0/0 de benzène, exempt de thiophène, et 50 0/0 d'alcool à 95°; ou, dans certains cas, du benzène pur (les propriétés physiques dues à la longue chaîne hydrocarbonée finissent par l'emporter sur celles du reste de la molécule). Les carbures saturés qui résultent de la soudure de deux radicaux à 16 ou 18 carbones et dont la formation accompagne inévitablement celle de l'organométallique peuvent être aisément éliminés par la recristallisation dans un solvant renfermant du benzène, mais sont très peu solubles dans l'alcool froid, ce qui explique les points de fusion trop bas trouvés par Slotta et Jacobi pour les chlorure, bromure et hydroxyde d'hexadécylmercure (102, 101,5 et 78°).

Les modes de purification utilisés dans le présent travail fournissent des points de fusion (*) constants dès la première ou seconde cristallisation. Mais le tableau ci-contre montre que les différences de températures de fusion, correspondant au passage d'un terme pair au suivant, sont très faibles par rapport à celles qui résultent

	Bromures	Chlorures	Hydroxydes	Nitrates
Dodécylmercure	108°	111°,5	Vers 80°	Vers 73°,5
Tétradécylmercure..	109°	112°,5	— 85°	— 80°
Hexadécylmercure..	110°	11°,	— 90°	— 85°,5
Octodécylmercure...	111°	115°	— 95°	— 91°

de la présence éventuelle d'une trace d'impureté ou même de solvant. Les chlorures et bromures d'alcoylmercures se prêtent mal à l'identification des halogénures d'alcoyles à longue chaîne aliphatique. Les hydroxydes fondent sans netteté, comme les nitrates, mais ces derniers conviendraient plutôt mieux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du mélange de chlorure et de bromure de dodécylmercure : $C_{12}H_{24}Hg^+X^-$.

Dans un ballon de 300 cm³, renfermant un petit cristal d'iode, 2,5 g de tournure de magnésium et 50 cm³ d'éther anhydre, on fait couler d'une ampoule à brôme, montée à côté d'un réfrigérant à reflux, quelques cm³ d'un mélange de 50 cm³ d'éther et de 24,9 g. (0,1 mol.) de bromure de dodécyle (Eb₁₁: 140-142°).

(*) Points de fusion instantanée, déterminés au moyen du bloc Maquenne.

Après amorçage de la réaction, l'ébullition est maintenue par addition, goutte à goutte, de la solution de bromure, et on continue ensuite l'attaque du magnésium en chauffant 1/2 heure au bain-marie. On introduit alors 50 cm³ d'éther et, par petites portions, le chlorure mercurique sec. On achève la réaction par 3 heures d'ébullition, séparées par deux interruptions, avec refroidissement, pour permettre l'imprégnation de la masse par l'éther et sa désagrégation au moyen d'une baguette de verre. On ajoute enfin 75 cm³ d'eau pure, en agitant. Après départ de l'éther au bain-marie, refroidissement et essorage, le produit brut (38 g) est séché à l'air. Par 3 épuisements, au moyen de 400 cm³ d'alcool-benzène à 50 0/0, il fournit 31 g d'un mélange d'halogénures purifié fondant vers 106°.

Homologues supérieurs : $C_{14}H_{28}Hg^+X^-$; $C_{16}H_{32}Hg^+X^-$; $C_{18}H_{36}Hg^+X^-$

Même mode opératoire, à partir de 27,7 g de bromure de tétradécyle F : 3,5-4,5°, Eb₁₅ 170-172° (Cf. Noller et Gordon (8) Eb₂₀ : 175-178°); à partir de 30,5 g de bromure d'hexadécyle F : 15-15,5°, Eb₁₄ : 193-196°; de 33,3 g de bromure d'octodécyle F 26-28,5°, Eb₁₄ 213-216°. Les magnésiens des bromures d'hexa- et d'octodécyle sont peu solubles dans l'éther froid. Le magnésium n'est guère attaqué qu'à l'ébullition par la solution étherée du bromure d'octodécyle. Il est bon, dans ce dernier cas, d'augmenter de moitié les quantités d'éther indiquées et de brasser soigneusement la masse, à 2 ou 3 reprises au cours du chauffage, après addition du sublimé. La désagrégation (par 80 cm³ d'acide chlorhydrique à 1 0/0) a lieu au bain-marie, au cours de la distillation de l'éther. Moyennant ces précautions, le rendement atteint encore aisément 70 0/0.

Préparations de sels purs : $CH_3.(CH_2)_n.Hg^+Cl^-$ (ou Br^- , NO_3^- , ClO_4^-).

a) *Par le nitrate d'argent*. — 1/100 de molécule du mélange d'halogénures $CH_3.(CH_2)_n.Hg^+X^-$, considéré comme du chlorure impur, est dissous, à chaud, dans x cm³ du solvant mixte alcool-benzène à 50 0/0 (il est avantageux de prendre x=200, pour n=17; x=140, pour n=15; x=100, pour n=13; x=80, pour n=11). On ajoute à cette solution bouillante 42,5 cm³ d'une liqueur renfermant 20 g de nitrate d'argent, 50 cm³ d'eau, 450 cm³ d'alcool à 95°. Après avoir vérifié la présence d'un excès de nitrate d'argent, on filtre et laisse refroidir : le nitrate d'alcoylmercure se sépare en lamelles cristallines. On peut le recueillir et le recristalliser dans du benzène pur ou étendu d'alcool. Pour avoir le chlorure ou le bromure, il suffit de précipiter la liqueur bouillante renfermant le nitrate par un excès d'hydracide en solution aqueuse diluée, d'essorer après refroidissement et d'épuiser le précipité à l'aide d'un mélange alcool-benzène bouillant.

Le perchlorate d'hexadécylmercure a été obtenu, comme le nitrate, au moyen du sel d'argent correspondant. Il est avantageux

d'employer, pour la cristallisation, du benzène pur dans lequel il est très soluble à chaud, presque insoluble vers 10°. F: 69-70°.

b) *Par la potasse.* — Les hydroxydes d'alcoylmercures de masse moléculaire élevée, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Hg}^+\text{OH}^-$, peu solubles dans l'alcool froid, peuvent être facilement isolés, purifiés par cristallisation dans le benzène ou dans la pyridine et transformés en sels purs.

On chauffe, par exemple, directement le produit brut de la préparation organomagnésienne (38 g d'halogénures de dodécylmercure), pendant 10 minutes, au bain-marie, avec seulement 160 cm³ d'alcool-benzène et 100 cm³ de lessive méthylique de potasse à 40 0/0. On filtre la liqueur alcaline bouillante: elle abandonne, lors du refroidissement, un précipité d'hydroxyde que l'on débarrasse des dernières traces d'halogénures, soit par un nouveau traitement à la potasse alcoolique suivi d'une cristallisation dans du benzène exempt de thiophène, soit par une simple cristallisation dans de la pyridine. Les eaux-mères, additionnées d'un excès d'acide chlorhydrique dilué, fournissent, par ailleurs, une quantité importante de chlorure presque pur. Rendement total: 69 0/0 à partir du bromure de lauryle.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. VITTE et P. MESNARD, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1941, **8**, 579-581.
- (2) C. S. MARVEL et V. L. GOULD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 153-157.
- (3) C. S. MARVEL et H. O. CALVERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 820-823.
- (4) C. S. MARVEL, C. G. GAUERKE, E. L. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 3009-3011.
- (5) E. L. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 167-168.
- (6) K. H. SLOTTA et K. R. JACOBI, *J. prakt. Chem.* [2], 1928, **120**, 249-300.
- (7) F. MÜLLER, W. SCHOELLER et W. SCHRAUTH, *Biochem. Z.*, 1911, **38**, 105.
- (8) C. R. NOLLER et J. J. GORDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1090-1094.

(Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de Perfectionnement.)

N° 53. — Action de la vapeur d'eau sur l'aluminium en présence de traces de mercure; par Louis HACKSPILL et Raymond ROHMER.

(1.2.1942.)

Historique.

On sait depuis longtemps qu'une lame d'aluminium, très légèrement amalgamée abandonnée à l'air humide, se recouvre rapidement d'une épaisse couche grise très légère qui, d'après certains auteurs, serait $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2) et suivant d'autres: Al_2O_3 ,

2 H₂O (3). La formation de cette alumine hydratée commence en certains points qui semblent particulièrement attaquables; des excroissances poussent pour ainsi dire perpendiculairement au plan de la lame, puis l'attaque se généralise, produisant une couche continue, au moins dix fois plus épaisse que la lame de métal. Enfin, avec de l'aluminium ayant subi l'action d'un lami-noir, il y a décollement plus ou moins complet de la première couche d'oxyde et formation d'une seconde, puis d'une troisième couche, ce qui met en évidence la structure du métal.

L'action du mercure sur l'aluminium a été étudiée à différentes reprises, en opérant, sous la pression atmosphérique (3) ou encore sous pression ou par choc (4).

Baille et Féry (3) affirment même que, dans le vide, le mercure ne se fixe pas sur l'aluminium, et Kremann et Muller (5) expliquent ce phénomène par la formation d'une couche protectrice d'alumine seulement perméable à la vapeur de mercure à partir de 90°.

La formation d'alumine à partir du métal est liée à l'étude des variétés allotropiques de l'alumine et à celle des hydrates.

Les travaux sur cette question sont nombreux et ne concordent pas toujours. Il nous a paru utile d'en donner ici un résumé critique (1).

On rencontre dans la nature l'alumine anhydre ou corindon, cristallisé en rhomboédres, et deux hydrates très mobiles, celui à trois molécules-grammes d'eau, l'hydrargillite rhombique, et celui à une molécule-gramme d'eau. Ce dernier existe sous deux formes différentes, la boehmite et le diaspore rhombiques. La bauxite est un mélange d'hydrate à trois molécules-grammes d'eau et d'hydrate à une molécule-gramme d'eau, contenant des proportions variables d'oxyde de fer et de silice. Chaque fois que l'on obtient de l'alumine à chaud, ou que l'on chauffe au rouge une variété quelconque de cet oxyde anhydre ou hydraté, on obtient le corindon ou alumine α .

L'hydrargillite s'obtient artificiellement en énormes quantités pour la métallurgie de l'aluminium. Elle est alors nommée gibbsite ou bayerite, produit parfaitement cristallin dont la formule est $\text{Al}(\text{OH})_3$; c'est, si l'on veut, l'acide orthorhombique qui donne des orthoaluminates : AlO_3Na_3 .

Chauffée soit dans le vide, soit à l'air, elle abandonne brusquement d'une façon explosive la majeure partie de son eau à 220°.

Il reste de l'alumine Al_2O_3 , δ , renfermant environ 0,6 molécule-gramme d'eau, qui est très probablement de l'eau d'adsorption. Dans tous les cas, cette variété possède un pouvoir adsorbant extrêmement énergique utilisé en particulier pour sécher les gaz.

On peut fixer ainsi autant d'eau qu'il en existait dans la gibbsite, mais le spectre X du produit obtenu est toujours celui de la variété Al_2O_3 , δ ; de plus, par chauffage dans le vide l'eau est éliminée progressivement sans qu'il y ait aucun départ violent à 220°.

La déshydratation de l'acide orthoaluminique $\text{Al}(\text{OH})_3$ se fait partiellement même au sein de l'eau, en tube scellé porté vers 250-280°. On aboutit alors à l'hydrate à une molécule d'eau

Al_2O_3 , H_2O ou acide métaaluminique AlO_2H dont le spectre X de poudre est très net.

Ce monohydrate artificiel ou naturel (diaspore ou boehmite) est stable jusqu'à 486° , température à laquelle il perd la presque totalité de son eau en donnant de l'alumine Al_2O_3 , douée d'un pouvoir adsorbant très inférieur à celui de la variété δ .

L'alumine amorphe précipitée par l'ammoniaque renferme beaucoup plus d'eau que n'en indique la formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ et ne donne au début aucun spectre de rayons X. Abandonnée à l'air elle perd peu à peu une partie de son eau pendant qu'une autre partie entre en combinaison pour donner de la gibbsite comme en témoignent le spectre de rayons X et la courbe de déshydratation. Cette transformation demande des mois.

Si on tente de l'accélérer par chauffage, on obtient, même au-dessous de 220° , l'alumine δ très adsorbante et en tube scellé vers 250° le monohydrate AlO_2H .

Nous avons repris l'étude de l'attaque par la vapeur d'eau de l'aluminium anhydre, en utilisant le dispositif qui a servi à l'un de nous pour un travail analogue sur le magnésium (6).

Appareil.

L'appareil utilisé (fig. 1) entièrement en verre est constitué par un robinet *a*, une ampoule *A*, un robinet *b*, un tube à expérience *B*,

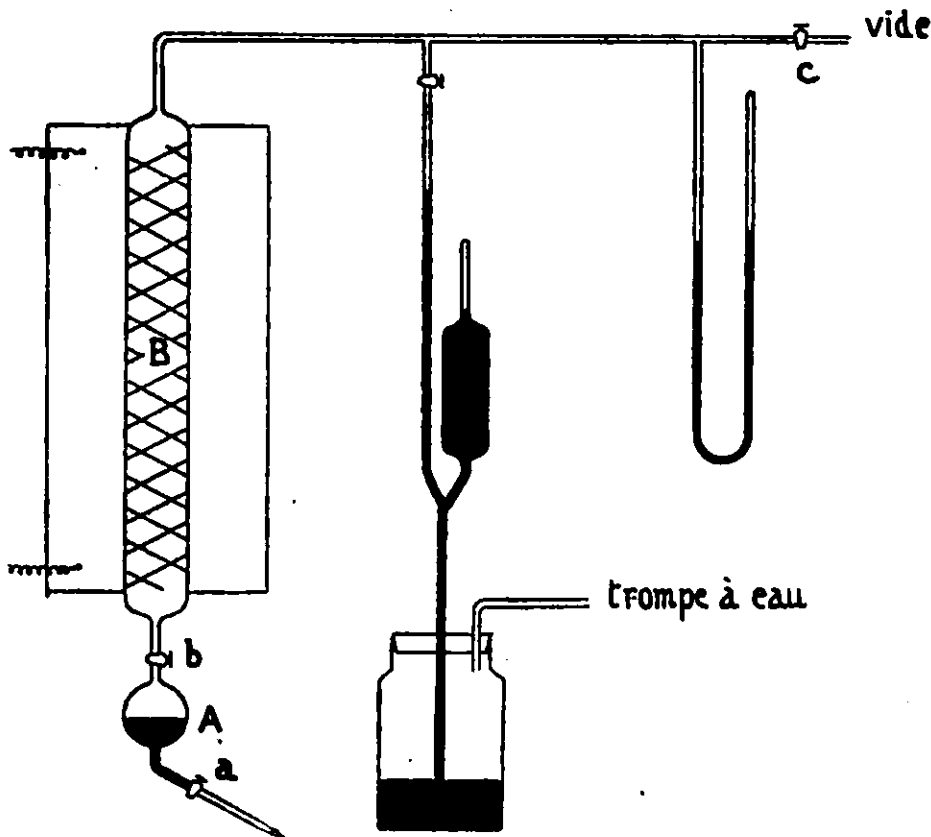


Fig.1.

un tube abducteur reliant B à une trompe à vide et en dérivation sur ce dernier, une jauge de Mac Léod et un manomètre; un robinet c fait communiquer l'appareil avec une trompe à vapeur de mercure elle-même en relation avec une pompe à vide préliminaire.

Le tube B est maintenu dans un bloc d'aluminium chauffé électriquement.

L'aluminium pur (99,9 0/0) provenant de la C^{ie} Alais, Froges et Camargue, en lames de 2×6 cm. environ et de 1 mm. d'épaisseur, ou en rubans, est introduit dans le tube B avant soudure. A étant à moitié rempli de mercure on fait le vide au $1/1000^e$ de millimètre.

Formation de l'amalgame.

La tension de vapeur du mercure à 20° est de 0,0012 mm., ce qui donne $10 \text{ à } 15 \times 10^{-6}$ g de mercure par litre de vapeur. Cette faible densité de la vapeur saturante suffit cependant pour fixer au bout de 3 à 5 jours sur l'aluminium la proportion de mercure nécessaire pour provoquer son attaque par la vapeur d'eau.

Ce n'est du reste que par la rapidité de cette attaque que nous avons pu apprécier qualitativement la formation d'amalgame, car par pesée au $1/10^e$ de milligramme, nous n'avons jamais observé d'augmentation de poids de l'aluminium mis en œuvre. Nous n'avons pas observé davantage de changement d'aspect de la surface du métal qui reste toujours aussi brillant. L'élévation de la température de l'aluminium favorise la formation de l'amalgame. C'est ainsi qu'à 300° , au bout de quelques heures, la proportion de mercure fixée est suffisante pour provoquer l'attaque. L'amalgamation a donc lieu environ 20 fois plus vite à 300° qu'à 20° pour une densité de vapeur de mercure sensiblement égale.

Action de la vapeur d'eau.

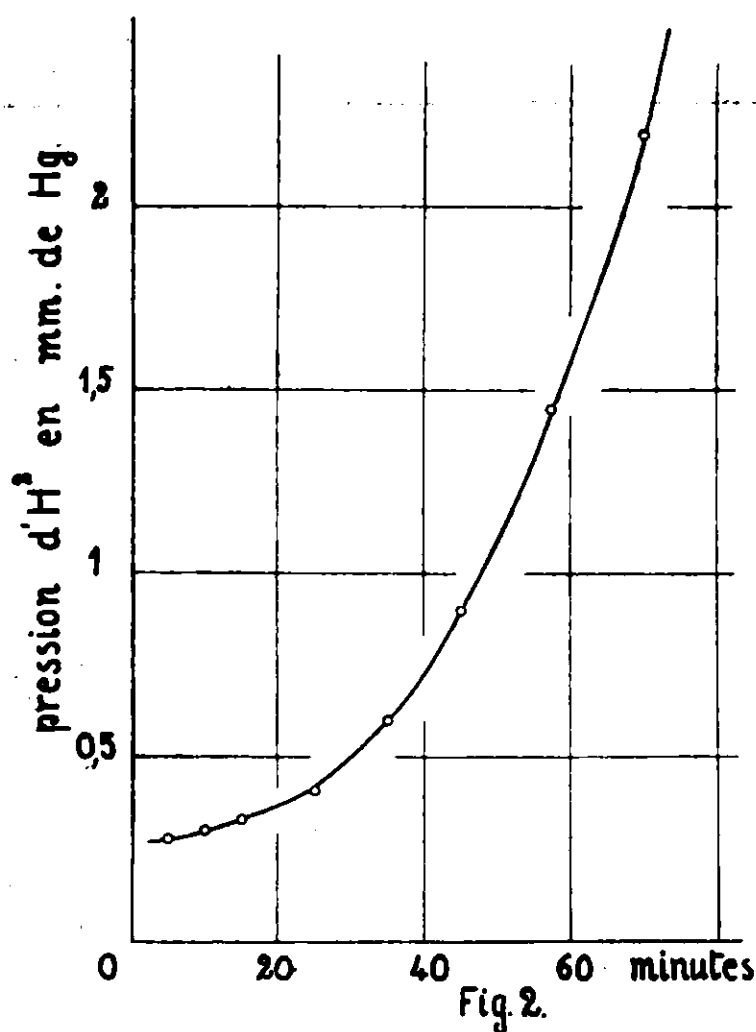
De l'eau liquide est introduite en a, elle forme une couche au-dessus du mercure. La température de cette eau détermine la densité de vapeur régnant dans l'ensemble de l'appareil. L'attaque est suivie au début en mesurant la pression gazeuse à l'aide de la jauge de Mac Léod, qui élimine la pression de vapeur saturante, et par suite, au moyen du manomètre qui donne la somme : pression d'hydrogène + pression de vapeur saturante.

Mesures à température constante.

Les résultats de l'attaque à la température ordinaire sont représentés par la courbe de la figure 2, qui donne, à la température de 18° , les pressions d'hydrogène en millimètres en fonction du temps.

Au cours de l'expérience, on voit positivement « pousser » l'alumine sur la lame d'aluminium. Toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de réaction dépend de l'état d'amalgamation. Si cette

dernière est insuffisante il peut arriver que la réaction s'arrête complètement après formation d'une première couche d'oxyde hydraté.



Il se peut même que la réaction tarde à s'amorcer et que le dégagement d'hydrogène ne soit sensible qu'après plusieurs jours.

Il faut donc être prudent dans l'interprétation des résultats d'expériences qui ne sont pas toujours comparables entre elles.

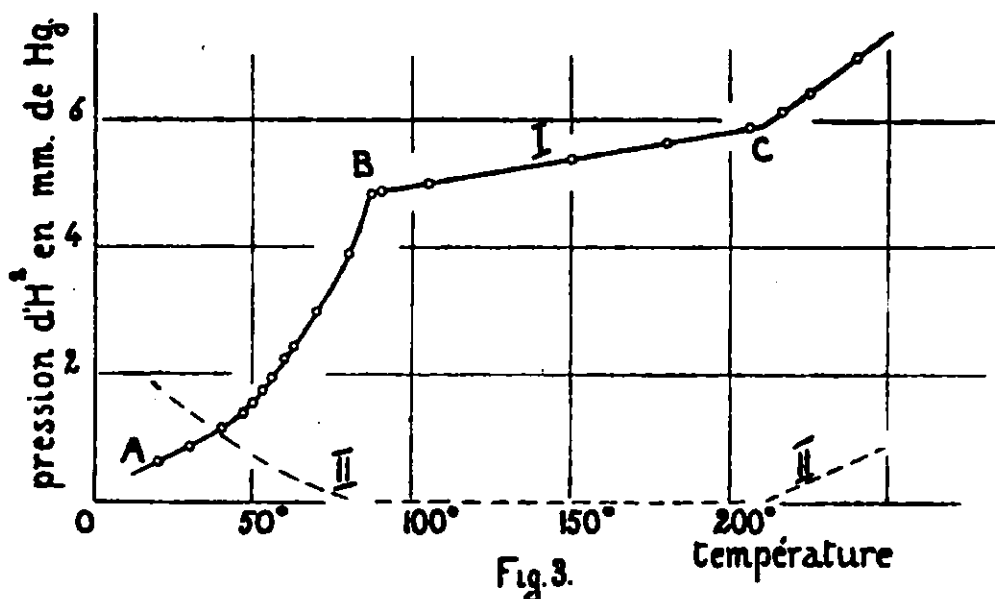
En opérant dans les mêmes conditions, mais à température plus élevée, 50° par exemple, on obtient une courbe qui se situe entièrement entre la courbe de 18° et l'axe des abscisses. Par conséquent, au moins à partir d'un certain degré, la vitesse de réaction diminue lorsque la température augmente.

Il est possible que l'inverse se produise à basse température et qu'il existe par conséquent une température de vitesse maximum comme cela a lieu dans l'action de la vapeur d'eau sur le magnésium, mais nous n'avons pas, jusqu'ici, déterminé cette température.

Mesures à températures croissantes.

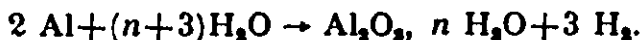
Les courbes I et II de la figure 3 traduisent la variation du dégagement d'hydrogène lorsqu'on élève la température.

Entre 90 et 210° environ, l'aluminium amalgamé n'attaque pas la vapeur d'eau (branche BC, courbe I).



Au lieu de suivre la variation de la pression d'hydrogène dégagé en fonction de la température sur un même échantillon, on pourrait tracer la courbe II en portant en ordonnée la pression d'hydrogène obtenu à chaque température pendant le même temps à partir d'échantillons d'aluminium aussi semblables que possible. La courbe donne, dans ce cas, une image de la vitesse de réaction en fonction de la température. Au-dessous de 90° et au-dessus de 210°, l'aluminium est attaqué par la vapeur d'eau, mais le produit obtenu est différent dans les deux cas.

Au-dessous de 90°, le produit floconneux obtenu est constitué par de l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3, n \text{ H}_2\text{O}$, n variant avec la température et les conditions de l'expérience, mais toujours supérieur à 3.



Malgré son apparence, cette alumine hydratée n'est pas cristallisée. Cela se voit au microscope et est confirmé par l'examen aux rayons X. Aucune raie n'est donnée par la méthode Debye-Scherrer.

Si l'on maintient ce produit dans le vide à la température ordinaire en fermant le robinet *b*, sa composition globale tend vers la formule $\text{Al}(\text{OH})_3$. Au bout de quelques semaines il commence même à cristalliser. Un spectre de rayon X d'abord extrêmement flou, peut être photographié; il se précise peu à peu et nous espérons parvenir à l'identifier.

Rien ne permet d'affirmer que le produit de l'attaque soit, dès le début, constitué par l'hydrate défini retenant un excès d'eau, car lorsqu'on le chauffe, la presque totalité de l'eau est éliminée d'une façon continue, avant 200° sans que l'on observe le départ explosif à 220°, caractéristique de l'hydrargillite.

Au double point de vue de la déshydratation et de la cristallisation par vieillissement l'alumine provenant du métal se comporte comme l'alumine gélatineuse obtenue en précipitant un sel d'aluminium par l'ammoniaque. Il est donc probable que, chauffée, elle aboutit à Al_2O_3 , β , à grand pouvoir adsorbant.

Entre 90 et 210°, on n'observe aucun dégagement d'hydrogène mais on peut mettre en évidence un faible départ d'eau, donc une déshydratation superficielle ou partielle du solide obtenu à basse température. Il se forme une couche soit de monohydrate, soit d'aluminium chargée d'eau qui protège pendant plusieurs jours l'aluminium contre l'attaque par la vapeur d'eau, lorsqu'on revient à la température ordinaire.

A partir de 210°, on observe, comme nous l'avons déjà signalé, un nouveau dégagement d'hydrogène, mais il est moins rapide que le premier, de plus il s'arrête assez vite, quelle que soit la quantité d'aluminium en présence.

La lame se couvre d'oxyde Al_2O_3 , et par analogie avec ce qui a lieu pour le magnésium, on pourrait croire qu'il se forme d'après la réaction :

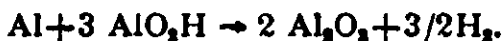


Cependant il n'en est rien. En effet de l'aluminium amalgamé porté à une température supérieure à 210° et mis en présence de vapeur d'eau, ne la décompose pas; aucun dégagement gazeux n'est perceptible. La réaction prévue a pourtant eu lieu, mais pendant un temps très court. Sans que le métal ait changé d'aspect une couche protectrice infiniment mince s'est formée qui rend l'aluminium passif même à température ordinaire.

L'attaque au-dessus de 210° accompagnée d'un dégagement d'hydrogène n'a pu être observée que lorsqu'une couche d'alumine hydratée, provenant de l'action de l'eau au-dessous de 90°, subsistait à la surface des lames. C'est donc l'eau combinée qui réagit et non la vapeur. Ce sont peut-être même les radicaux (OH) qui interviennent et non pas la molécule H_2O . En effet la réaction a même lieu en l'absence de vapeur d'eau, le robinet *b* étant fermé; de plus, lorsque l'on chauffe progressivement la gibbsite bien sèche avec de l'aluminium, on obtient un dégagement d'hydrogène déjà à une température voisine de 50° :



Il est fort possible qu'à 210° la réaction soit due au monohydrate :



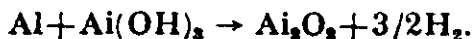
Signalons enfin que l'aluminium amalgamé rendu passif et l'aluminium non amalgamé sont attaqués par la vapeur d'eau à partir de 310° environ et cela d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Conclusions.

L'aluminium en présence de traces de mercure se combine à la vapeur d'eau entre 0° et 90° en donnant de l'alumine hydratée et de l'hydrogène.

Entre 90 et 210°, il n'y a aucun dégagement d'hydrogène, mais une déshydratation partielle du solide formé au-dessous de 90° qui aboutit au monohydrate d'alumine, ou à l'alumine δ , chargée d'eau.

Traité par la vapeur d'eau à 210°, ou au-dessus, l'aluminium amalgamé devient passif, par suite de la formation d'une couche superficielle d'alumine anhydre extrêmement fine. L'aluminium réagit sur l'hydrate d'alumine formé au-dessous de 90° en donnant de l'alumine :



L'aluminium amalgamé rendu passif, comme l'aluminium non amalgamé sont attaqués par la vapeur d'eau au-dessus de 310°.

(Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Paris).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) On trouvera une bibliographie de la question jusqu'à 1932 dans un article de H. B. WEISER et W. O. MILLIGAN, *Journ. phys. Chemist.*, 1932, **36**, 3010. Voir également : R. RIDGWAY, A. KLEIN et O'LEARY, *Transac. Electrochem. Soc.*, 1936, **70**, 16. — HACKSPILL et STEMPEL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, **11**, 1078. — E. STEMPEL, thèse Strasbourg, 1929.
- (2) P. NEOGI et MITRA, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1223.
- (3) BAILLE et FERY, *Ann. Chim. phys.* (6), 1889, **17**, 246.
- (4) LE BON, *C. R.*, 1900, **131**, 706.
- (5) KREMANN et MULLER, *Z. Metallkund.*, 1920, **12**, 291.
- (6) L. HACKSPILL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 458.

N° 54. — Spectres d'absorption infrarouges des oxalates métalliques. Etude de la symétrie des molécules et des modes de vibration; par Mme François DOUVILLÉ, MM. Clément DUVAL et Jean LECOMTE.

(29.7.1941.)

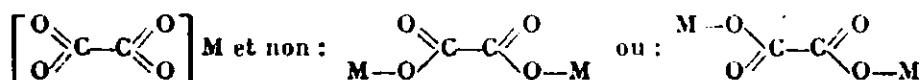
Au moyen de deux spectromètres enregistreurs, nous avons obtenu, entre les fréquences de 550 et 1660 cm^{-1} environ, les spectres d'absorption d'une cinquantaine d'oxalates simples ou complexes, étudiés à l'état de poudres. Tous les *oxalates simples* possèdent en commun cinq principales régions d'absorption, alors que, *pour les oxalates complexes*, on observe deux ou trois bandes fortes supplémentaires et le déplacement d'une des bandes des oxalates simples. *Il est donc possible d'indiquer, à coup sur, s'il s'agit d'un oxalate ou d'une combinaison complexe, stable ou non.* A ce point de vue, l'étude de la région entre 1100 et 1600 cm^{-1} se présente comme particulièrement indiquée, en raison de sa plus grande facilité d'étude et du caractère particulièrement net

des résultats. La variation dans le poids atomique du métal et les différences dans l'état d'hydratation des oxalates ne semblent pas produire de déplacements systématiques dans la position des bandes. Comme pour les autres substances, le spectre infrarouge permet de mettre en évidence les modifications dans la structure des oxalates (différences très nettes entre les spectres des plato-oxalates, variété claire et variété sombre).

Nous avons pu attribuer à chacune des principales fréquences observées dans l'absorption comme dans la diffusion, un mode de vibration défini de l'ion oxalique. Nous montrons que les différences, entre les spectres des oxalates simples et des oxalates complexes, s'interprètent, d'une manière très satisfaisante, en admettant un changement de symétrie de la molécule en passant des premiers aux seconds. Alors que, pour les oxalates simples, l'ion oxalique se comporte sensiblement comme plan, avec un centre de symétrie, il n'en est plus de même avec les oxalates complexes. Par suite, il devient possible d'expliquer pourquoi, avec les oxalates simples, il existe une alternance entre les bandes infrarouges et les raies Raman, et une concordance dans le cas des oxalates complexes.

Les spectres infrarouges des oxalates organiques se présentent comme entièrement différents de ceux des oxalates métalliques.

Comme pour les autres sels métalliques, provenant de mono ou de diacides cycliques ou acycliques, *il existe une résonance entre les valences des deux atomes d'oxygène, fixés sur chaque atome de carbone*. Alors, la formule d'un oxalate simple, correspondant à un métal monovalent M s'écrit :



En particulier, la bande entre 1700 et 1850 cm^{-1} , caractéristique du groupement $\text{C}=\text{O}$ libre, manque dans les spectres des oxalates métalliques, alors qu'elle existe dans ceux des oxalates organiques. On n'observe aucune ressemblance entre le spectre des oxalates métalliques et celui de l'acide oxalique. Par contre, du point de vue purement spectral, il apparaît une analogie évidente entre l'ion oxalique et le peroxyde d'azote N_2O_4 .

Dans une dernière partie, nous montrons qu'il est possible de calculer, à partir de fréquences observées, des valeurs satisfaisantes pour les forces qui relient entre elles les différentes particules vibrantes de l'ion oxalique, et un ordre de grandeur pour

l'angle $\angle \text{OCO}$.

Jusqu'à présent, les recherches sur les spectres d'absorption infrarouges des composés minéraux restent des plus limitées. Ces substances se présentent généralement comme peu ou pas solubles dans les solvants utilisables (sulfure ou tétrachlorure de carbone) et leur point de fusion élevé ou leur tendance à la décomposition, quand on veut les fondre, ne permettent pas de les examiner à l'état liquide. A la suite de plusieurs auteurs (1), les travaux exécutés au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne (2), indiquent que l'étude des substances à l'état de poudre ne présente aucune difficulté spéciale dans notre région spectrale.

Nous avons été ainsi amenés à reprendre l'étude des oxalates, dont quatre d'entre eux seulement avaient été examinés antérieurement par l'un de nous en collaboration avec R. Freymann.

Technique expérimentale. — Les mesures ont été effectuées avec deux spectromètres enregistreurs, portant, l'un deux prismes de sel gemme à 30° , l'autre un prisme de sylvine à 60° . Ces appareils étaient utilisés respectivement entre 6 et $14\ \mu$, et entre 14 et $18\ \mu$, de sorte que le domaine spectral étudié s'étend sensiblement entre les fréquences de 1660 et $550\ \text{cm}^{-1}$ (3). Il faut noter que, par suite de la faible dispersion du sel gemme entre 6 et $8\ \mu$, les positions des maxima d'absorption sont définies, dans cette région, avec une précision bien moindre que dans le reste du spectre. En particulier, le recours à un appareil plus dispersif (avec un prisme de fluorine par exemple) sans toucher à nos conclusions, amènerait probablement à modifier un peu les fréquences des bandes situées entre 1300 et $1600\ \text{cm}^{-1}$.

Nous rappellerons, qu'avec nos appareils (3), les enregistrements se font en une vingtaine de minutes sur un papier photographique sensible, qui enregistre les déplacements du spot du galvanomètre, relié à une pile thermoélectrique (qui sert à détecter les radiations). Les avantages, relativement à la méthode visuelle sont actuellement bien établis : rapidité, facilité, précision. C'est seulement par enregistrement que l'on obtient des mesures vraiment comparables entre elles (par élimination des courbes enregistrées portant des traces de perturbations, et par détection de bandes faibles, qui auraient été attribuées généralement, avec les mesures visuelles, à des erreurs de lecture).

Les substances, finement broyées, passent à travers un tamis de soie très fin et viennent former, sur une lamelle transparente dans la région d'étude (sel gemme ou sylvine) une mince couche que recouvre une deuxième lamelle. Cette dernière maintient les grains en place. Avec un peu d'habitude, on arrive à préparer facilement des couches relativement homogènes et d'une épaisseur de quelques microns. En raison des grandes longueurs d'onde utilisées, une couche même peu homogène peut néanmoins donner un spectre convenable. D'autre part, on n'a pas à déplorer de trop grandes pertes d'énergie par diffusion des radiations à travers la substance.

Notons, en passant, que des essais pour préparer des couches minces de substance par l'évaporation d'un solvant n'ont rien donné, par suite de l'insolubilité presque complète de tous les oxalates dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, etc... Ayant remarqué que certains oxalates se dissolvaient dans le dioxane, nous avons essayé d'évaporer ce solvant; mais le spectre a révélé qu'il y avait non pas dissolution véritable, mais association, car les bandes du dioxane subsistaient, même quand il ne restait apparemment qu'une couche solide d'oxalate sur la lamelle.

27 oxalates simples, 18 oxalates complexes et l'oxalate acide de sodium ont été étudiés. Nous sommes redevables de certains de ces dérivés à MM. Charonnat, Colani, J.-P. Mathieu, Servigne, et Tchakirian, que nous prions d'accepter tous nos remerciements.

Les autres ont été préparés spécialement et soigneusement purifiés par l'un de nous en vue de ce travail.

Préparation des oxalates simples et complexes.

Oxalate de lithium $C_2O_4Li_2$, par action de l'acide oxalique pur (forme trans) sur le carbonate de lithium;

— *de glucinium* $C_2O_4Be \cdot 3H_2O$, par deux méthodes : a) en attaquant le carbonate de glucinium par l'acide oxalique; b) par double décomposition entre l'azotate de glucinium et l'oxalate neutre de potassium;

— *d'ammonium* $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$, par neutralisation de l'acide oxalique avec l'ammoniaque;

— *de sodium neutre* $C_2O_4Na_2$, par neutralisation d'acide oxalique avec la soude ou le carbonate de sodium;

— *de sodium acide* $C_2O_4HNa \cdot H_2O$, en faisant cristalliser lentement un mélange équimoléculaire du précédent et d'acide oxalique;

— *de magnésium* $C_2O_4Mg \cdot 2H_2O$ en neutralisant la magnésie par l'acide oxalique;

— *d'aluminium* $[Al(C_2O_4)_3] [Al(H_2O)_4]$ ou alumino-oxalate d'aluminium-tétrahydrine est préparé en faisant passer plusieurs fois de suite une solution chaude d'acide oxalique sur une couche d'alumine fraîchement préparée;

— *de potassium neutre* $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$, en neutralisant l'acide oxalique par la potasse;

— *de calcium* C_2O_4Ca , par précipitation en fiqueur acétique, d'un mélange de chlorure de calcium et d'acide oxalique de diverses provenances : minérale, végétale et animale;

— *de chrome* $[Cr(C_2O_4)_3][Cr(H_2O)_4]$ ou chromi-oxalate de chromi-tétrahydrine, préparé comme le dérivé d'aluminium, mais en remplaçant l'alumine par l'hydroxyde vert de chrome fraîchement précipité;

— *de fer bivalent* C_2O_4Fe , par précipitation du sel de Mohr par l'oxalate de potassium;

— *de fer trivalent* $[Fe(C_2O_4)_3][Fe(H_2O)_4]$ ou ferri-oxalate de ferri-tétrahydrine préparé comme les dérivés d'aluminium et de chrome. Sa structure chimique a été précédemment établie (C. Duval, C. R., 1936, 202, 845).

— *de cobalt bivalent* C_2O_4Co , par action d'acide oxalique sur l'hydroxyde de cobalt rose fraîchement préparé;

— *de nickel* $C_2O_4Ni \cdot 2H_2O$ par double décomposition entre le sulfate de nickel et l'oxalate de potassium;

— *de cuivre* $C_2O_4Cu \cdot 0,5 H_2O$, par double décomposition entre le sulfate de cuivre et l'oxalate de potassium;

— *de zinc* $C_2O_4Zn \cdot 2H_2O$, par double décomposition entre le sulfate de zinc et l'oxalate de potassium;

— *de strontium* $C_2O_4Sr \cdot H_2O$ par double décomposition entre le carbonate de strontium et l'acide oxalique;

— *d'argent* $C_2O_4Ag_2$, par précipitation, à l'obscurité, d'azotate d'argent par l'oxalate de potassium;

— de cadmium $C_2O_4Cd \cdot 3H_2O$, par action d'une solution concentrée d'oxalate d'ammonium sur une solution également concentrée de chlorure de cadmium;

— d'étain C_2O_4Sn , par double décomposition entre le chlorure stanneux et l'oxalate de potassium;

— de baryum C_2O_4Ba , en attaquant le carbonate de baryum par l'acide oxalique ou par double décomposition entre le chlorure de baryum et l'oxalate de potassium;

— de cérium trivalent $(C_2O_4)_3Ce_2 \cdot 9H_2O$, par double décomposition entre l'azotate céreux et l'oxalate de potassium;

— de mercure monovalent $C_2O_4Hg_2$, par double décomposition entre l'azotate mercureux et l'oxalate de potassium;

— de thallium monovalent $C_2O_4Tl_2$, corps préparé pour la première fois par double décomposition entre l'azotate de thallium monovalent et l'oxalate de potassium;

— de plomb C_2O_4Pb , par double décomposition entre l'azotate de plomb et l'oxalate de potassium;

— de bismuth $(C_2O_4)_3Bi_2$, par double décomposition entre une solution nitrique de nitrate de bismuthyle et d'oxalate de potassium;

— de thorium $(C_2O_4)_3Th \cdot H_2O$, par précipitation, à l'ébullition, d'une solution faiblement acide d'azotate de thorium par l'oxalate de potassium;

Alumino-oxalate de potassium $[Al(C_2O_4)_3]K_3$, préparé selon la méthode de Wahl (Ber, 1927, **60**, 399).

Chromioxalate de potassium $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$, par amélioration de la méthode de Grégory. Voir Duval, *Manipulations de chimie*, p. 119.

Chromioxalate de baryum-potassium $[Cr(C_2O_4)_3]BaK$, préparé suivant Rosenheim (Z. anorg. allg. Chem., 1895, **11**, 209).

Coballi-oxalate de potassium $[Co(C_2O_4)_2]K_3 \cdot 3H_2O$, préparé suivant la méthode de Sørensen (Z. anorg. allg. Chem., 1895, **11**, 1) décrite dans Duval, *Manipulations de chimie*, p. 116;

Ferri-oxalate d'ammonium $[Fe(C_2O_4)_3](NH_4)_3 \cdot 3H_2O$, obtenu par digestion de l'oxalate d'ammonium avec l'hydroxyde de fer trivalent récemment préparé;

Plato-oxalates de potassium $[Pt(C_2O_4)_2]K_2$, variétés claire et foncée, préparées suivant la technique de Vèzes (Bull. Soc. Chim., 1898, **19**, 877) et de Blondel (Thèse, Paris, 1905 et Ann. Chim. Phys., 1905, **6**, 91).

Résultats. — Les figures 1 et 2 donnent l'aspect des courbes de transmission, directement enregistrées entre 650 et 1.650 cm^{-1} environ, pour un oxalate simple et pour un oxalate complexe. Les discontinuités que l'on observe dans le tracé tiennent à des changements dans la largeur de la fente du spectromètre, rendues nécessaires par la distribution spectrale dans l'énergie de la source.

On voit immédiatement qu'il existe de grandes différences entre les spectres des deux types de composés. Tous les oxalates simples possèdent en commun cinq principales régions d'absorption, qui se déplacent plus ou moins avec le poids du métal: vers 665 (f) , $720\text{--}740\text{ (m ou f)}$, $750\text{--}800\text{ (F)}$, $1200\text{--}1300\text{ (TF)}$, $1500\text{--}1600\text{ (TF)}\text{ cm}^{-1}$.

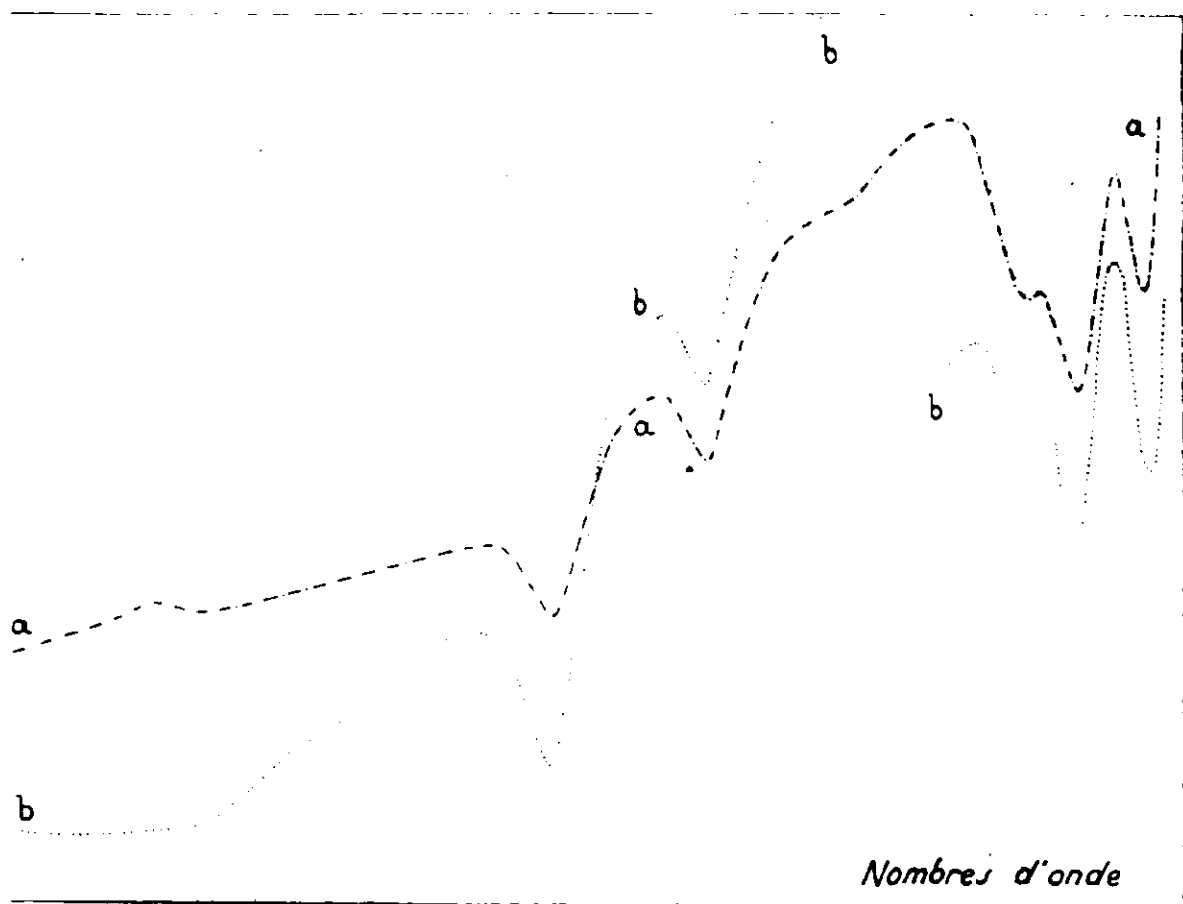


Fig. 1. — Courbes d'enregistrement d'oxalates complexes : a, oxalate (Ru, K); b, oxalate (Ir, K).

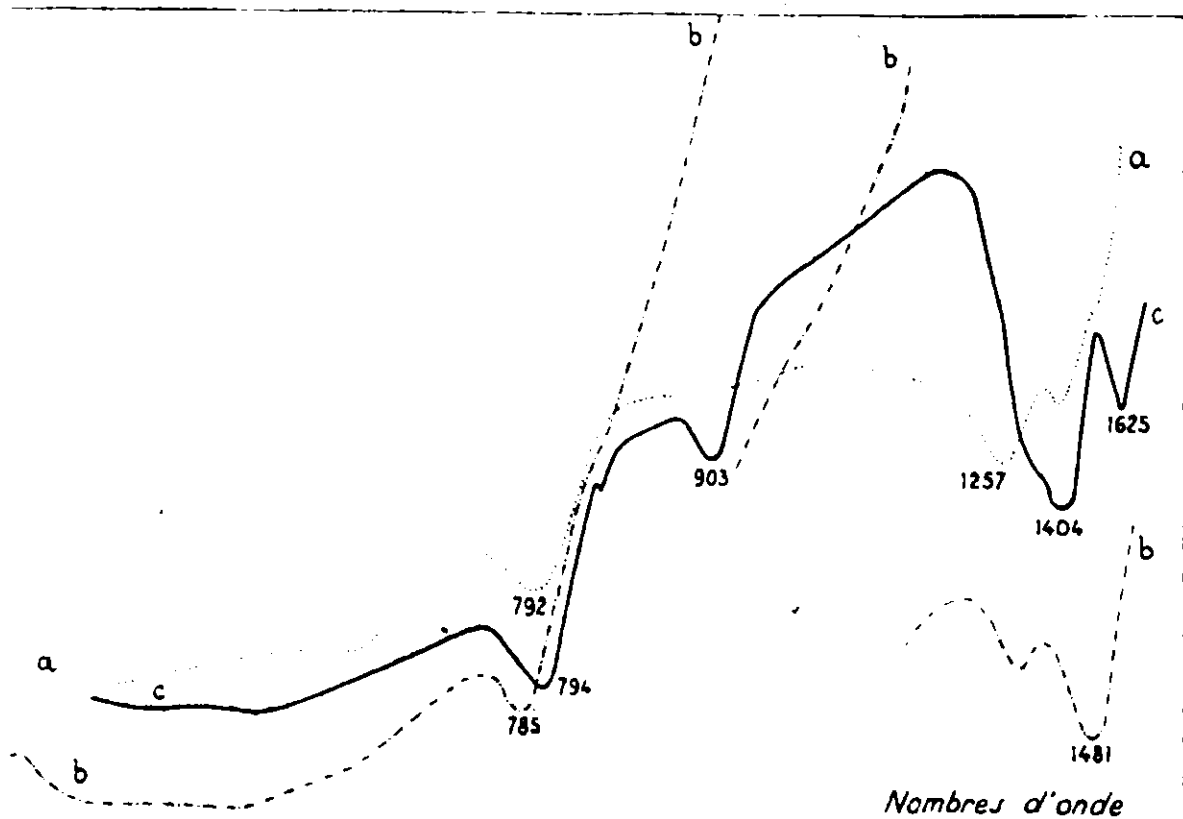


Fig. 2. — Courbes d'enregistrement : a) de l'oxalate d'ammonium; b) de l'oxalate d'uranium-IV; c) de l'uranium-IV oxalate d'ammonium.

Avec les *oxalates complexes*, les trois premiers maxima subsistent sensiblement vers les mêmes positions, mais d'autres apparaissent vers 550-580 (m), 800-900 (aF), tandis que la bande vers 1200-1300 fait place à deux autres généralement fortes, vers 1090-1240 et vers 1200-1375 cm^{-1} . Par l'examen du spectre d'absorption infra-rouge, *il est donc possible d'indiquer, à coup sûr aux chimistes, s'il s'agit d'un sel simple ou d'une combinaison complexe, stable ou non.* L'étude de la région entre 1100 et 1600 cm^{-1} , d'ailleurs la plus facilement accessible, se présente ainsi comme particulièrement indiquée. Très remarquables à ce point de vue, nous semblent les spectres des oxalates d'aluminium, de fer-III et de chrome, qui sont, on le sait, des complexes. Ce sont les seuls, parmi les oxalates dont les valences du carboxyle se reliaient à un seul métal (première partie du tableau), à posséder un spectre analogue à celui des oxalates complexes (2^e partie du tableau). Une exception semble se produire avec l'oxalate d'ammonium, mais la bande supplémentaire, observée à 1375 cm^{-1} , représente l'une des fréquences propres du groupement ammonium. La règle, que nous venons d'énoncer, présente ainsi un caractère de généralité bien accusé, puisqu'elle s'applique presque à une cinquantaine de cas, qui comprennent les représentants les plus variés des oxalates simples et complexes.

Les intensités relatives des bandes vers 1090-1240, 1200-1375 et 1500-1600 cm^{-1} sont probablement en relation avec la coordination des complexes : dans certains cas, les deux premiers maxima apparaissent comme beaucoup mieux marqués que dans d'autres. En particulier, le premier a presque complètement disparu avec l'oxalate : $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4](\text{NH}_4)_6, 6\text{H}_2\text{O}$.

Un cas particulièrement intéressant se présente avec les *plato-oxalates*, variété claire et variété sombre. On sait que, jusqu'à présent, aucune explication satisfaisante de cette isomérisie, pourtant réelle, n'a pu être proposée. Nous nous réservons de revenir sur la question dans un autre mémoire. Nous devons néanmoins attirer, dès maintenant, l'attention sur les déplacements très importants que l'on constate dans les positions des bandes, quand on passe de l'un à l'autre des deux isomères : on peut en conclure indiscutablement que, tout en possédant naturellement tous les deux les caractéristiques des oxalates complexes, les arrangements moléculaires des deux plato-oxalates sont certainement différents, ce qui n'avait pas pu être mis en évidence jusqu'à présent.

Ainsi que deux d'entre nous l'ont signalé dans une publication antérieure (2), l'oxalate de calcium, préparé à partir d'un nouvel acide oxalique — auquel on est conduit à attribuer la configuration *cis*, et non pas la configuration *trans* de l'acide ordinaire — donne, sauf sans la région de 6 à 8 μ , des résultats identiques à l'oxalate de calcium obtenu avec l'acide ordinaire. Mais, en raison de la faible dispersion dont nous disposons entre 6 et 8 μ , nous ne sommes pas certains que ces petites différences soient bien réelles. Il en est de même pour l'oxalate de calcium obtenu à partir d'un acide oxalique extrait du suint de mouton (qui contient un peu

de l'acide *cis*) et pour l'oxalate de calcium provenant de la racine d'iris (*Iris florentina* L.).

Position des maxima d'absorption, en cm⁻¹, des oxalates.

Li.....	646 ?	664 ?	719 ?	788		1003	1281	1625
Be.....	647 ?	664 ?	714 ?	817	996	1114	1288	1699
Am.....	637		718	752	896 ?		1237	1375
Na (neutre)...	646 ?	664	717 ?	762			1238	1587
Na (acide)....		666	711			1012	1234	1599
Mg.....				810			1301	1496
Al.....	646 ?	687	714 ?	802	900	954	1219	1384
K.....		673	714	764	816	960	1276	1612
Ca.....	647	663		771	875	941	1080	1294
Cr.....	643 ?	665 ?	711 ?	821	891		1004	1201
Fe ^{II}		675	719	811		1018	1090	1267
Fe ^{III}		673	716	794	901		1326	1375
Co.....			727	766			1294	1594
Ni.....			729	814	907		1301	1612
Cu.....	646	679	709	812	911 ?		1301	1625
Zn.....		668	719	807			1294	1604
Sr.....	645 ?	669	734	759	838	1105	1294	1599
Ag.....	647 ?	667 ?		762	815	1069 ?	1294	1625
Cd.....	647 ?	667 ?	716 ?	779			1288	1542
Sn.....	648	668	715 ?	777		999	1122	1263
Ba.....	656 ?	672		767	860	894	1004	1268
La.....	648	666	729	786	895	1010	1046	1288
Ce ^{III}		666	711	734			1284	1635
Sm.....			731	791	904	996	1100	1288
Hg ^I	643	668		770	874	968	1317	1514
Tl.....		664	739	768			1296	1569
Pb.....	646	664	716 ?	761	838 ?	988	1237	1503
Bi.....	651	672		790			1294	1562
Tb.....				734		1020 ?	1294	1804
U ^{IV}		665	719 ?	785			1273	1481
UO ₂	643	666	711	790	928	1003	1085	1172
Al, K.....	583	645 ?	666 ?	800	896		1219	1322
Ti, K.....		648 ?		803	894		1295	1329
Cr, Na.....				826	894	998	1229	1349
Cr, K.....	546	598	643	670	720		1183	1313
Cr, BaK.....	549		651	685			1249	1365
Co, K.....	565		647 ?	668			1210	1334
Fe, Am.....				792	873	968	1084	1214
Ge, GeO.....			721	798	881		1214	1349
Rh, K.....	558			807	896	958 ?	1225	1364
Ru, K.....	547			810	894		1003	1246
Ir, K.....				803	896	968		1240
Pt, K (clair)...				804	894		990 ?	1231
Pt, K (foncé)...			670	719 ?	810	899	1163	1310
U ^{IV} , Am.....			662	712	766		1097	1201
UO ₂ , Am.....	548	598		670	794	903	1322	1404
			664 ?	714 ?	775	832	920	1000
							1234	1366
								1625
								1699
								1523
								1587
								1599
								1496
								1571
								1612
								1581
								1807
								1604
								1591
								1594
								1612
								1625
								1604
								1599
								1625
								1542
								1523
								1530
								1571
								1635
								1530
								1514
								1569
								1503
								1562
								1804
								1481
								1559
								1322
								1329
								1349
								1313
								1365
								1334
								1349
								1364
								1329
								1350
								1345
								1310
								1201
								1404
								1625
								1366
								1547

Caractères gras, bande forte ou très forte; caractères italiques, bande moyenne; caractères ordinaires, bande faible ou très faible.

Origines des substances : S, M. Servigne; C, M. Colani; M, M J.-P. Mathieu; T, M. Tchakirian; Ch, M. Charonnat.

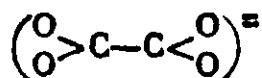
L'inspection du tableau donnant les fréquences des maxima n'indique aucune variation systématique avec le poids atomique des métaux reliés à l'ion oxalique. On ne peut même pas mettre en évidence un déplacement des bandes vers de plus faibles fréquences, lorsque le poids atomique du métal croît: pour certaines bandes, il semble que le phénomène inverse se présente, au contraire, avec divers métaux. Pour mettre en évidence une influence nette du métal sur le spectre d'absorption infra-rouge, il faudrait certainement pouvoir poursuivre les recherches vers des fréquences beaucoup plus basses.

Nous n'apportons, pour le moment, aucune contribution à l'étude de l'eau contenue dans les oxalates. Certains cristallisent, comme ceux des terres rares, avec de nombreuses molécules d'eau, d'autres apparaissent anhydres, et cependant le caractère général du spectre ne s'en trouve pas modifié. Particulièrement instructifs, à ce point de vue, nous semblent les chromi-oxalates de sodium et de potassium, dont le premier est anhydre alors que le deuxième contient 3 molécules d'eau. La région la plus intéressante pour l'étude de l'eau se place, on le sait, vers 3300 cm^{-1} : elle sera abordée prochainement au Laboratoire des Recherches physiques avec un spectromètre à réseau. Il est également possible qu'avec des moyens plus puissants que les nôtres, la région de 6 à $8\text{ }\mu$ fournisse aussi d'utiles renseignements : un autre spectromètre est également en cours de réglage. Il sera, par exemple, intéressant de voir si un oxalate, comme celui de calcium, possédant à coup sûr, plusieurs degrés d'hydratation, parfaitement définis, donne lieu à des spectres différents.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Ainsi que nous l'avons indiqué, l'influence du métal reste faible dans notre région spectrale, et, par suite, les bandes que nous avons mesurées proviennent uniquement des vibrations de l'ion oxalique : $(\text{COO-COO})^-$. Celles-ci, au nombre de 12, sont représentées dans la figure 3. Si le groupement est plan, la symétrie est D_{2h} . Les cinq vibrations $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_9, \nu_{11}$ sont actives dans l'infra-rouge et les six vibrations $\nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_8, \nu_{10}, \nu_{12}$ dans l'effet Raman, alors que ν_7 est interdite dans les deux phénomènes. On peut donc attendre l'alternance entre la diffusion et l'absorption. Si les plans des deux groupements COO ne sont pas confondus, ou bien si l'un des groupements exécute une rotation par rapport à l'autre autour de l'axe C-C par exemple, en un mot, si le centre de symétrie disparaît, les 12 vibrations deviennent actives dans les deux phénomènes (1).

Antérieurement à nos recherches, Gupta (4), au cours de plusieurs publications, avait, au moyen de l'effet Raman, esquissé une classification d'une partie de ces 12 modes de vibration. Il s'était d'ailleurs borné à l'examen de 5 oxalates. Edsall (5) avait donné la dépolarisation de quelques raies Raman de l'oxalate de potassium. Nous n'avons pu consulter la thèse de Schneider, soutenue à Graz en 1932, mais non publiée.

OXALATES SIMPLES. — En reprenant nos résultats, nous voyons que le spectre des oxalates simples est pauvre en maxima d'absorption forts (représentant des vibrations fondamentales), en tous les cas, beaucoup moins riche que celui des oxalates complexes. Il en résulte que *la symétrie des premiers doit être plus élevée que celle des seconds*. Nous admettrons que, *pour les oxalates simples*, à l'état cristallin, la symétrie du groupement :



est voisine de D_{2h} . Malheureusement, on ne connaît que les spectres Raman d'un très petit nombre (2 ou 3) d'oxalates à l'état cris-

tallin, et encore les résultats se présentent-ils comme des plus incomplets, de sorte qu'il est vraiment difficile de savoir s'il y a vraiment l'alternance que l'on prévoit entre l'absorption et la diffusion.

Les études, faites sur deux oxalates avec les rayons X, indiquent que les deux groupements COO ne sont pas exactement dans un plan, mais dans deux plans faisant entre eux un angle de 28° (6). Certaines vibrations, comme ν_2 , ν_4 ou ν_6 peuvent dès lors devenir faiblement actives, alors qu'elles devraient être inactives dans l'absorption avec une symétrie D_{2h} rigoureuse.

Pour identifier les 12 modes de vibration de la figure 3 avec des fréquences de l'ion oxalique, nous remarquerons avec Gupta (4), que cet ion possède une grande analogie avec la molécule N_2O_4 .

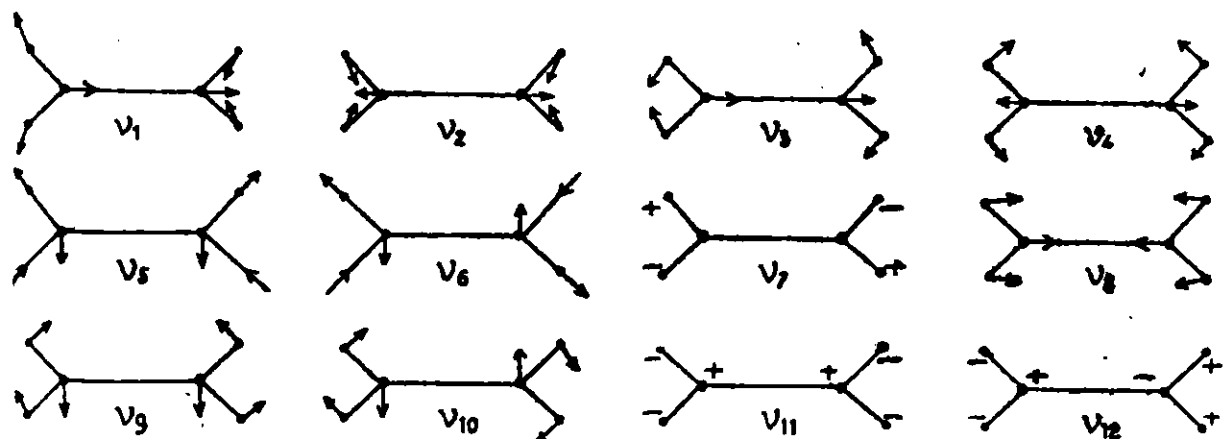


Fig. 3. — Modes de vibration de l'ion oxalique.

Les modes de vibration de N_2O_4 ont été étudiés en détail par Sutherland. Nous en déduirons la classification suivante, les activités, en Raman et en infra-rouge, ayant été données dans l'hypothèse d'une symétrie D_{2h} réelle.

	ν_1 (IR)	ν_2 (Ra)	ν_3 (IR)	ν_4 (Ra)	ν_5 (IR)	ν_6 (Ra)
(COO-COO)	1200-1300	vers 1480	750-800	vers 900	1500-1600	vers 1640 cm^{-1}
N_2O_4	1265	1360	752	813	1749	1724
	ν_7	ν_8 (Ra)	ν_9 (IR)	ν_{10} (Ra)	ν_{11} (IR)	ν_{12} (Ra)
(COO-COO)	interdit	vers 450	vers 370	vers 525-575	665	vers 280-320 cm^{-1}
N_2O_4	Ra et IR	283	380	500	660	1480

La concordance apparaît ainsi fort instructive, sauf pour ν_{12} , où la divergence est manifeste. L'identification est la même que celle de notre note aux Comptes rendus sauf l'interversion des fréquences de ν_8 et ν_{12} .

A l'état dissous, les fréquences ν_7 et ν_8 , en particulier, qui

(1) Sans anticiper, signalons dès maintenant l'analogie qui existe entre les modes de vibration des oxalates et ceux des hydrosulfites S_2O_3 , ou des dithionates S_2O_4 . Dans ce dernier cas, on retrouve le même nombre de vibrations distinctes, mais 6 sont alors doubles dégénérées, ainsi qu'il sera indiqué dans un travail ultérieur.

moins d'une façon très nette : ce qui indique que, dans les conditions de l'expérience, la symétrie D_{2h} n'est plus respectée. Il est probable qu'il s'agit d'une rotation des deux groupements l'un par rapport à l'autre (Gupta). Suivant Edsall (5), les raies Raman correspondant à ν_4 et ν_2 sont polarisées, alors que ν_3 apparaît comme dépolarisée, conformément à ce que l'on pouvait attendre. Il y a quelque incertitude à prendre pour ν_{12} une valeur voisine de $280-320\text{ cm}^{-1}$ et pour ν_8 450 cm^{-1} , ou à intervertir ces deux données. Nous verrons par un calcul que notre attribution se justifie, mais le meilleur critérium revient à connaître la dépolarisation des deux raies Raman : ν_8 devant être fortement polarisée et ν_{12} certainement dépolarisée. Grâce à l'obligeance de M. J.-P. Mathieu, sur une solution aqueuse d'oxalate de potassium, nous avons pu être assurés qu'il en est bien ainsi.

L'existence de la vibration gauche ν_{11} n'est certaine que pour quelques oxalates (Ca, Ba, Fe^{III}), car, pour les autres, nous n'observons qu'une bande faible ou très faible. A côté, se place une autre bande plus douteuse encore vers $640-650\text{ cm}^{-1}$. Il est possible qu'elle représente l'harmonique $2\nu_{12}$ qui ne devrait pas être actif dans le cas d'une symétrie parfaite avec centre, mais qui peut éventuellement entrer en résonance avec ν_{11} . Nous pensons également pouvoir identifier avec $2\nu_9$ une bande d'intensité variable, située aux environs de $710-730\text{ cm}^{-1}$. Parfois, elle est très forte (Fe^{III} , Sr, Tl, UO_2) : peut-être entre-t-elle en résonance avec la vibration ν_3 dont la fréquence est un peu plus grande.

L'oxalate acide de sodium possède, comme on le voit, un spectre analogue à celui des oxalates simples, dans la région de $1300-1600\text{ cm}^{-1}$, mais nettement différent dans le reste de notre domaine. La très forte bande de 1012 cm^{-1} ne se rencontre dans aucun autre oxalate, et nous ne savons pas à quelle vibration elle doit être attribuée. La même incertitude subsiste pour le maximum très prononcé à 711 cm^{-1} (vibration ν_9 déplacée?).

OXALATES COMPLEXES. — Alors que, dans ce qui précède, nous avons admis une symétrie pseudo D_{2h} , pour le groupement (COO-COO), avec les oxalates complexes, il n'existe plus de centre. Les 12 vibrations deviennent alors actives, à la fois dans la diffusion et l'absorption : on conçoit que nous trouvions, dans nos spectres, un nombre de raies presque double de celui des oxalates simples.

Remarquons, en particulier, que, entre 1200 et 1400 cm^{-1} , il apparaît deux bandes infra-rouges au lieu d'une, puisque ν_1 et ν_2 sont tous deux actifs. Il y a également un changement dans les fréquences de ν_1 . ν_6 est très rapproché de ν_8 , il se confond pratiquement avec lui dans nos mesures, de sorte que nous expliquons bien l'apparition des trois bandes dans le cas des oxalates complexes. ν_4 qui était généralement absent ou très faible, ou large, dans le cas des oxalates simples, devient ici bien marqué vers $800-900\text{ cm}^{-1}$, ainsi que ν_{12} vers $525-575\text{ cm}^{-1}$. — On pourrait, en prolongeant les déterminations vers de plus faibles fréquences, trouver encore 3 autres vibrations fondamentales, correspondant à ν_7 , ν_8 , ν_{12} .

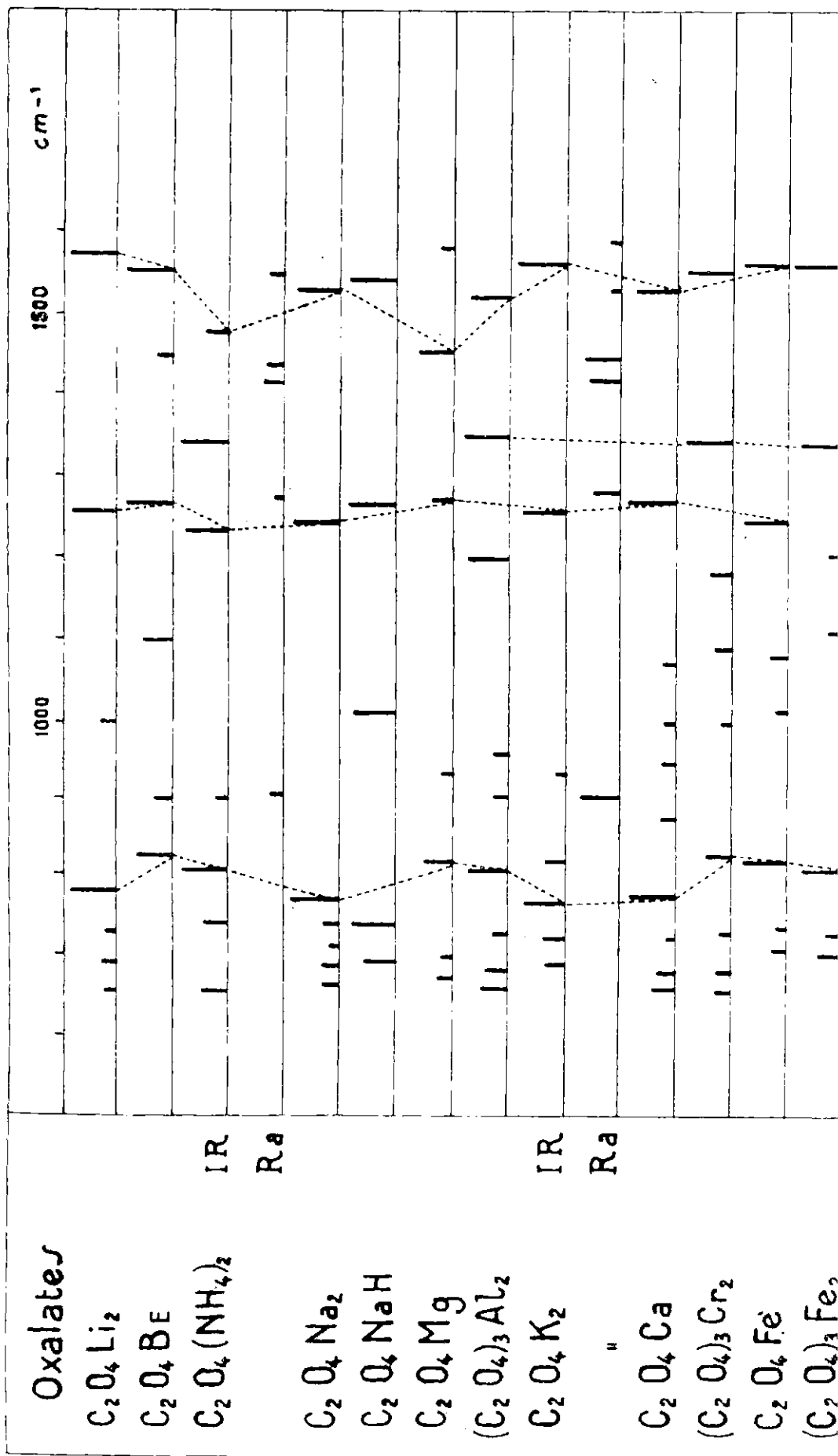


Fig. 4.

puisque ces modes de vibration deviennent aussi permis relativement à l'absorption. ν_7 se traduit probablement par des fréquences

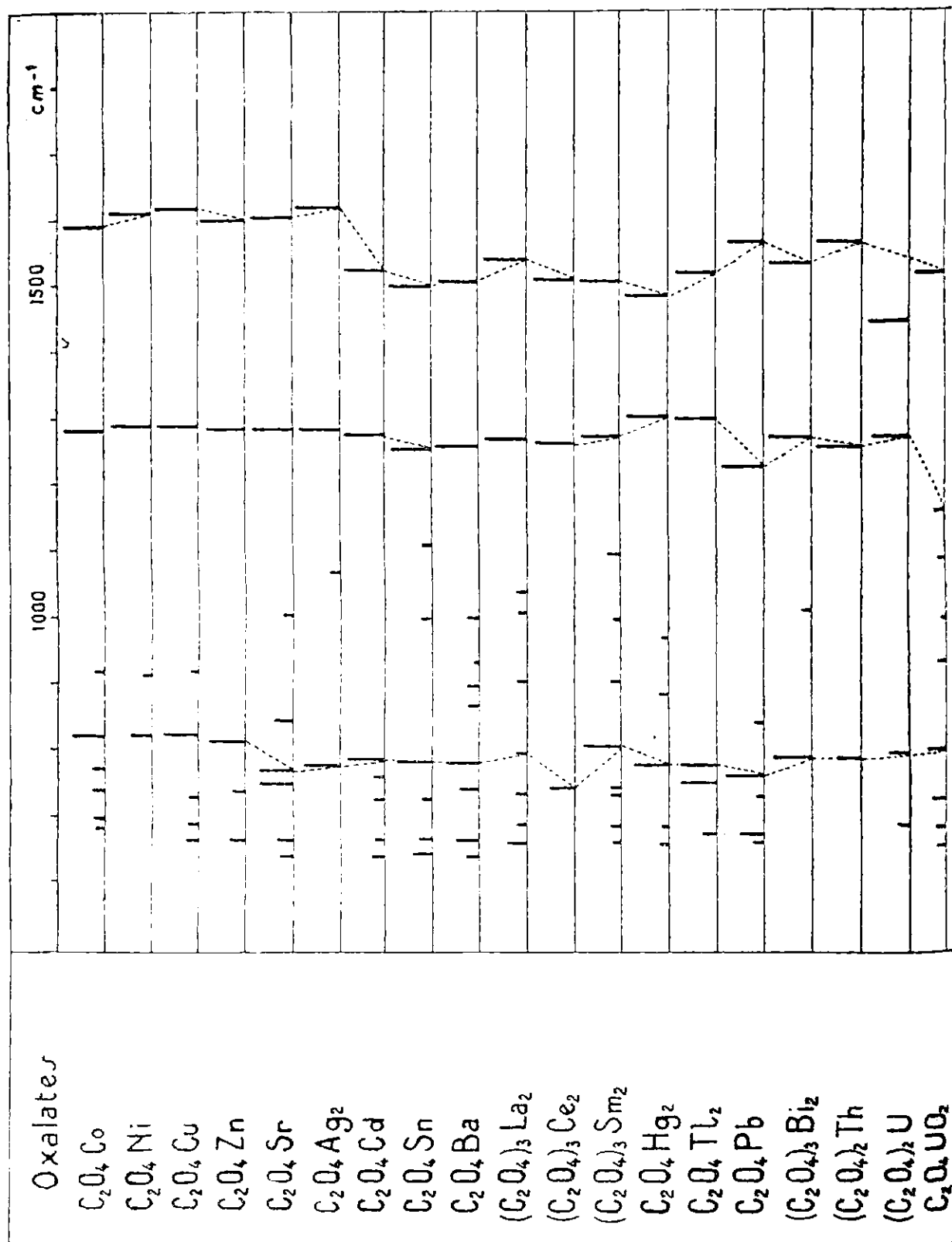


Fig. 5.

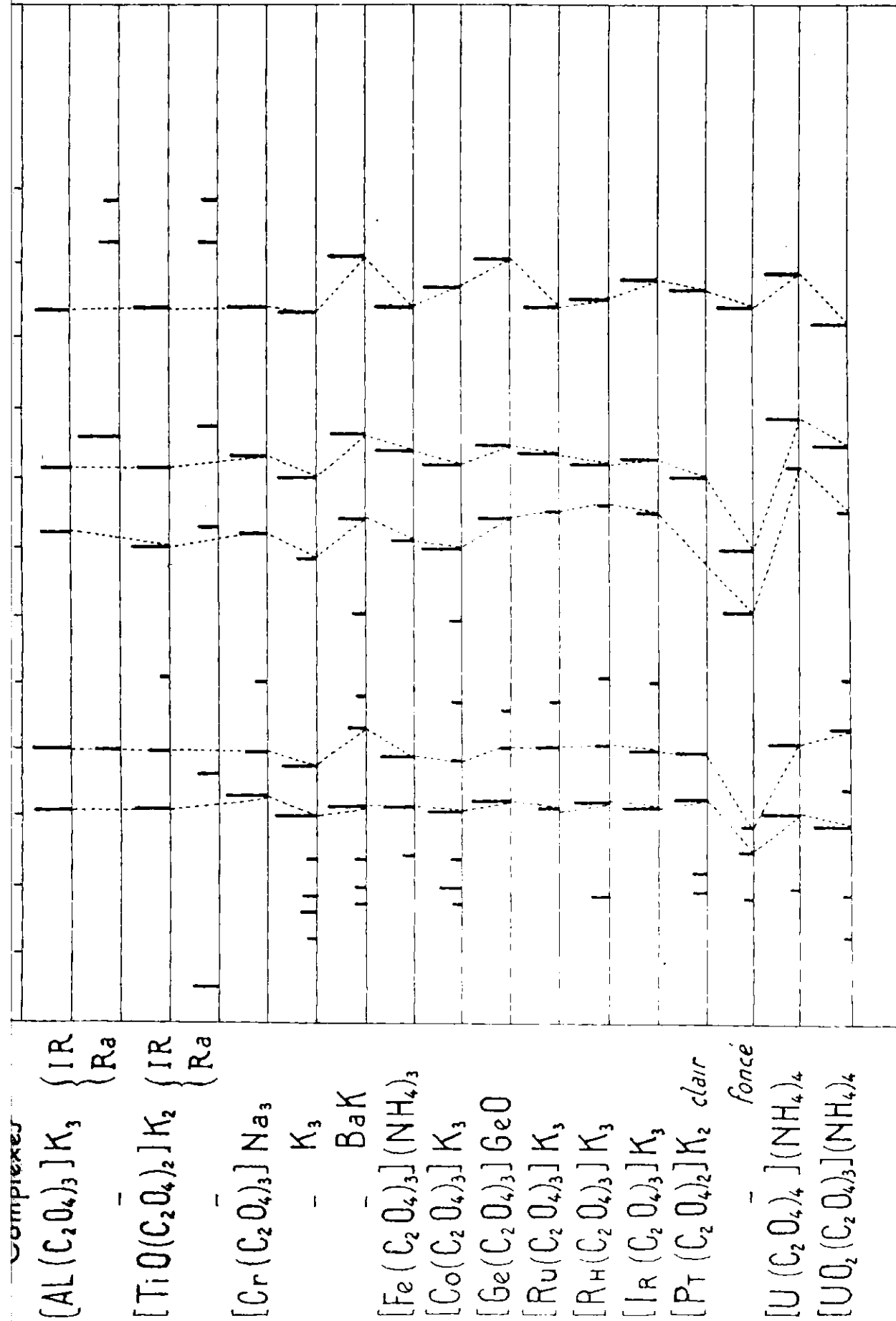


Fig. 6.

très basses, vers 170 cm^{-1} , trouvées par Gupta pour les oxalates (Al, K et TiK).

Ainsi qu'on peut le voir, notre classification permet d'expliquer l'apparition de toutes les bandes fortes que nous avons observées, et, sans se départir d'un degré élevé de vraisemblance, prévoir l'attribution de fréquences basses à des modes de vibration déterminés. Nous ne faisons abstraction que de maxima peu nombreux et faibles; ils doivent représenter des bandes harmoniques ou de combinaison, mais leur attribution nous semble trop incertaine pour que nous nous hasardions à l'esquisser.

OXALATES ORGANIQUES. — On connaît les spectres infra-rouges des oxalates de méthyle et d'éthyle et celui de l'oxalate acide d'éthyle. Les deux premiers ont été étudiés antérieurement par l'un de nous et les deux derniers par W. Weniger (8) (fig. 7).

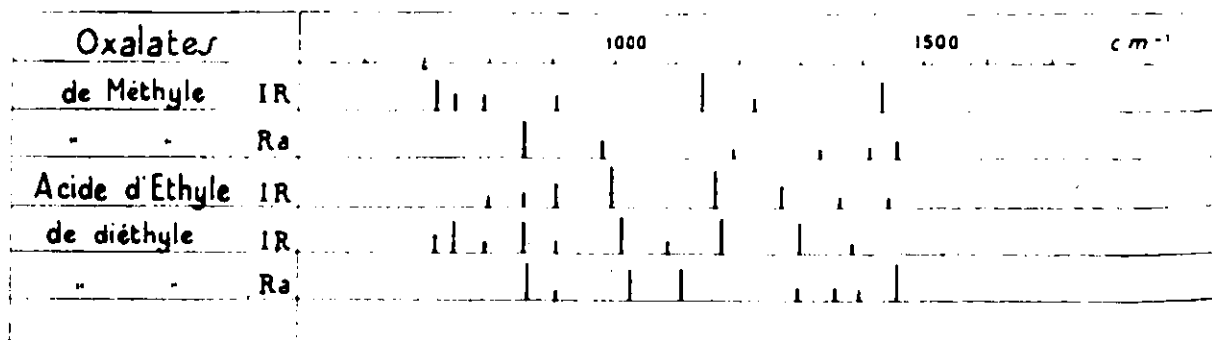
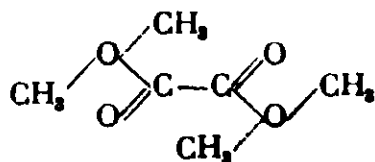


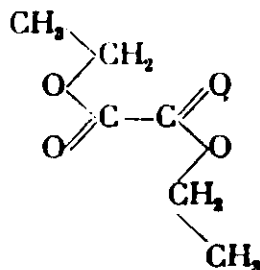
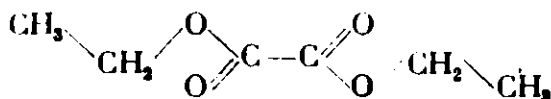
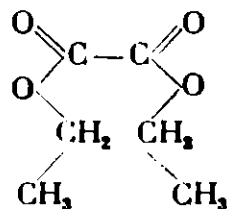
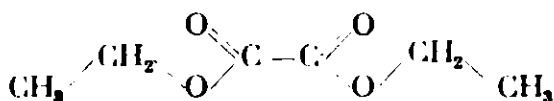
Fig. 7.

Nous avons prolongé les déterminations entre 550 et 700 cm^{-1} environ. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, ces composés donnent des résultats très différents de ceux des oxalates métalliques. Très frappant à ce sujet est l'aspect de la région entre 1300 et 1800 cm^{-1} . Il existe une bande forte vers 1425 - 1450 cm^{-1} , qui, peut-être double, représente certainement des vibrations de déformation des groupements CH_2 ou CH_3 . Les oxalates d'éthyle seulement ont, en plus, une bande forte vers 1300 cm^{-1} . *Les trois oxalates organiques absorbent très fortement vers 1760 cm^{-1} , alors que les oxalates métalliques n'ont pas de bande à cet endroit.* Il est certain, par suite, que *les oxalates organiques, comme d'ailleurs tous les autres éthers-sels des acides mono ou poly-basiques organiques, possèdent le groupement carbonyle libre.*

Le spectre des oxalates organiques est d'ailleurs beaucoup plus complexe que celui des oxalates métalliques: ce résultat n'a rien de surprenant, puisque nous ne pouvons plus nous limiter à l'étude d'un modèle à six masses, mais que, même en considérant les groupements CH_2 et CH_3 comme ponctuels, nous arrivons encore, pour les oxalates d'éthyle et de méthyle à des modèles à 10 et 8 masses, qui possèdent par suite 24 ou 18 vibrations distinctes. Sauf pour la région entre 1300 et 1800 cm^{-1} ; il ne semble pas y avoir concordance entre les spectres infra-rouge et Raman de l'oxalate de méthyle, ce qui tendrait à attribuer à cette molécule une symétrie élevée (centre de symétrie)



(les traits en pointillé représentent une deuxième forme possible, par suite de la libre rotation du groupement CH_3). Par contre, l'alternance disparaît avec l'oxalate d'éthyle. Il est possible, d'ailleurs, que ce dernier présente plusieurs formes moléculaires en équilibre, par suite de la libre rotation des groupements éthyle et de la disposition des deux carboxyles, ainsi que l'indiquent les schémas ci-dessous :

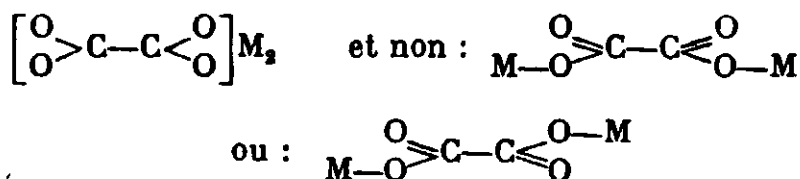


Nous reviendrons, dans un article ultérieur, sur la question des éthers-sels et des vibrations du groupement $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$.

Les oxalates métalliques, les acides oxaliques et les oxalates organiques. — Dans ce qui précède, nous avons supposé implicitement avec les oxalates métalliques, que les valences des deux atomes d'oxygène, fixées sur chacun des atomes de carbone, étaient égales, comme dans N_2O_4 . La classification ayant fait ses preuves, tant en ce qui concerne le nombre des bandes que pour leurs positions, nous pouvons inversement admettre qu'il existe une résonance entre les valences des deux atomes d'oxygène, fixés sur chaque atome de carbone. Cette hypothèse apparaît d'ailleurs en parfait accord avec les études faites au moyen des rayons X. Dans ce cas, en effet, les deux atomes d'oxygène de chaque carboxyle se présentent comme indiscernables, et leurs distances à l'atome de carbone sont, aux erreurs d'expérience près, égales entre elles.

Une première conséquence est que, sauf peut-être dans des cas extrêmement particuliers comme avec les plato-oxalates, *il ne peut exister qu'une seule sorte d'oxalates métalliques*, alors que les recherches de deux d'entre nous sur l'acide oxalique ont montré nettement l'existence de deux acides : *cis* et *trans*. Nous avons déjà dit que le sel de calcium, préparé à partir de l'un ou de l'autre

de ces deux acides, donne sensiblement le même spectre. Il en est de même de l'oxalate de calcium préparé à partir de l'acide oxalique, tiré du suint (qui contient un mélange des deux acides *cis* et *trans*). Pour un oxalate simple, correspondant à un métal monovalent M, on doit écrire sa formule :

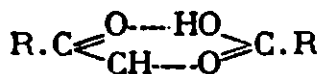


En outre l'équivalence des deux atomes d'oxygène, fixés sur le même atome de carbone, enlève la possibilité d'une vibration caractéristique du groupement carbonyle. Celle-ci, qui se traduit par une forte raie Raman polarisée et simultanément par une bande infra-rouge intense, variable entre 1700 et 1800 cm^{-1} , dans les spectres des cétones, des aldéhydes, des éthers-sels organiques, et, en particulier des oxalates organiques, n'existe pas avec les oxalates métalliques. Ce qui est conforme aux hypothèses que nous avons faites.

On pourrait objecter que, dans les acides organiques, il existe très probablement un groupement $\text{C}=\text{O}$, bien que les spectres d'absorption et de diffusion ne présentent pas, simultanément, dans les conditions ordinaires, la bande caractéristique que nous venons de signaler. C'est précisément la non-équivalence des deux atomes d'oxygène, fixés sur chaque atome de carbone, qui a permis, à deux d'entre nous, de prévoir, puis d'isoler les deux isomères :



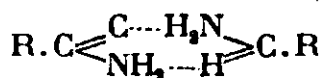
On admet généralement maintenant que, dans le cas des acides, la vibration du groupement $\text{C}=\text{O}$ n'est pas libre, par suite de la formation d'associations moléculaires. Dès lors, on est en présence, non pas de la vibration $\text{C}=\text{O}$, mais de vibrations d'un cycle tel que :



Il est bien évident que ces vibrations n'ont aucun rapport avec celles de $\text{C}=\text{O}$. On prévoit ainsi, pour les vibrations de ce cycle, l'alternance entre les raies de diffusion et d'absorption, ce qui a été réellement observé, dans les conditions ordinaires. Lorsque, par chauffage ou par dilution par exemple, on vient à détruire les associations moléculaires des acides, on voit réapparaître, dans les spectres Raman et infra-rouge la bande bien connue du groupement $\text{C}=\text{O}$ libre (9). En même temps, les vibrations OH, qui avaient également disparu, sont de nouveau observables. Confor-

mément aux études d'autres auteurs sur l'effet Raman [Edsall (4)], etc..., il existe donc une différence essentielle entre le groupement COO des acides et le même groupement salifié.

Disons, en passant, que l'un de nous, en collaboration avec R. Freymann, est arrivé à un résultat analogue pour les amides (10). Ceux-ci, dans les conditions ordinaires, ne possèdent pas de groupement C = O libre, mais forment des associations moléculaires telles que :



Dans ce cas, nous retrouvons, entre 1300 et 1700 cm⁻¹, l'alternance prévue entre l'absorption et la diffusion, d'après les vibrations du cycle, qui remplacent la vibration C = O libre.

Il y a donc là un point très important : *le groupement carboxyle peut se présenter sous au moins trois formes différentes, suivant que la vibration de valence C = O est libre ou non (association moléculaire) et que (COO) présente une résonance entre les valences des deux atomes d'oxygène.* Sans anticiper sur un sujet, qui sera traité par nous dans un autre travail (2), nous pouvons dire, dès maintenant, que les recherches sur un grand nombre de sels métalliques de monoacides aliphatiques (formiates, acétates, butyrates, isobutyrate...) ou de diacides aliphatiques (malonates, succinates, adipates...) ou de mono ou di-acides aromatiques (benzoates, phthalates...) conduisent à confirmer les conclusions sur le groupement COO que nous avons déduites des recherches sur les oxalates. Le groupement se comporte comme un modèle triatomique avec trois vibrations fondamentales : deux de valence (symétrique et antisymétrique) entre 1400 et 1600 cm⁻¹, et une de déformation vers 800-900 cm⁻¹. L'analogie subsiste également entre les dérivés nitrés et les sels présentant le groupement COO ionisé.

Calcul des constantes moléculaires de l'ion oxalique.

Sans vouloir entrer dans des développements peu en harmonie avec un mémoire destiné à une publication chimique, nous voudrions montrer qu'il est possible, à partir des nombres mesurés dans les spectres d'absorption infrarouges ou dans les spectres Raman, de calculer certaines constantes moléculaires, propres à l'ion oxalique.

Nous rappellerons rapidement comment le problème se traite. On considère les atomes comme des particules matérielles, soumises aux lois de la mécanique rationnelle, et l'on établit, au moyen du calcul de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système, les équations du mouvement. Pour simplifier les expressions, on peut exprimer l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sous les formes quadratiques les plus générales, correspondant au système envisagé, en groupant, sous un même coefficient, tous les termes de même nature. Ces coefficients généraux, que nous retrouverons

plus loin sous les dénominations de a, b, c, d , n'ont généralement aucune réalité physique, mais il est possible, ultérieurement de les relier, plus ou moins facilement, aux masses des particules, à leurs distances respectives, aux forces de rappel et aux angles. Nous commencerons donc, dans la suite, par calculer les coefficients généraux, puis nous les identifierons avec les expressions, qui les relient aux constantes physiques proprement dites de l'ion oxalique.

Ayant ainsi obtenu les équations du mouvement des particules, on recherche à quelles conditions elles admettent des solutions périodiques (vibrations harmoniques). Généralement, si le système d'équations correspond à n degrés de liberté, la condition de comptabilité de ces équations se traduit par un déterminant d'ordre n , dont les racines donnent précisément les fréquences des vibrations permises. Différents auteurs, et, en particulier, M. Cabannes (11) ont montré que, lorsque la molécule étudiée possède des éléments de symétrie, ce déterminant d'ordre n , c'est-à-dire une équation algébrique non développée d'ordre n , se décompose en autant de déterminants partiels qu'il y a de classes de vibrations distinctes (ces classes se déterminent facilement d'après les éléments de symétrie, en recourant à des notions aujourd'hui classiques; voir Cabannes (11), etc...). Pour les oxalates métalliques, en faisant abstraction du métal, l'ion seul possède, ainsi que nous l'avons vu, 12 vibrations distinctes et, par conséquent, le déterminant précédent serait d'ordre 12. Heureusement, il y a, au plus, trois modes de vibration correspondant à la même classe, de sorte, qu'une fois décomposé en déterminants partiels, on aura, au plus, une équation du troisième degré (correspondant aux vibrations entièrement symétriques ν_2, ν_4, ν_8). Toutes les autres équations ne dépasseront pas le deuxième degré, et plusieurs resteront du premier degré.

Nous adopterons la mise en équations, suivant Sutherland et Dennison (12), qui ont admis, en particulier que l'énergie potentielle entre les deux groupements COO ne dépendait que de la distance mutuelle entre les deux atomes de carbone. Ils arrivent ainsi au système d'équations suivant, pour les fréquences $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_8$:

$$(1) \begin{cases} m^2 \nu_1^2 \nu_3^2 = \frac{2m+M}{M} (ab - d^2) \\ m(\nu_1^2 + \nu_3^2) = \frac{2m+M}{M} a + 2b \end{cases}$$

$$(1) \begin{cases} m^3 \nu_2^2 \nu_4^2 \nu_8^2 = \frac{2m}{M} c (ab - d^2) \\ m^2(\nu_2^2 \nu_4^2 + \nu_2^2 \nu_8^2 + \nu_4^2 \nu_8^2) = \frac{m}{M} c (a + 4b) + \frac{2m+M}{M} (ab - d^2) \\ m(\nu_2^2 + \nu_4^2 + \nu_8^2) = \frac{2m+M}{2M} a + 2b + \frac{2m}{M} c \end{cases}$$

M et m sont les masses des atomes de carbone et d'oxygène respectivement, a, b, c, d représentent des forces de liaison entre les atomes. Nous reviendrons sur leur signification. Comme on l'a annoncé, il y a une équation cubique dont les racines sont ν_1, ν_2, ν_3 et une équation du deuxième degré dont les racines sont ν_4 et ν_5 .

Sutherland et Dennison ont fait remarquer que ces équations n'étaient pas indépendantes : il y a, en effet, 4 constantes seulement pour 5 équations. Il existe donc, entre les fréquences, une relation indépendante de constantes. Elle s'écrit :

$$(2) \quad \nu_1^2 + \nu_3^2 + \frac{M + 2m}{M} \cdot \frac{\nu_1^2 \nu_2^2 \nu_3^2}{\nu_1 \nu_3} = \nu_2^2 + \nu_4^2 + \nu_5^2$$

Nous allons d'abord essayer si les valeurs des fréquences, que nous avons attribuées aux différents modes de vibration $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$, sont bien compatibles avec cette relation. Naturellement, une infinité de systèmes numériques peut satisfaire à (2), mais, parmi eux, le suivant semble se rapprocher assez bien de nos déterminations :

$$(3) \quad \begin{array}{lll} \nu_1 = 1265 & \nu_2 = 1480 & \nu_3 = 377 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_4 = 800 & \nu_5 = 900 & \end{array}$$

En portant ces valeurs, le côté gauche de l'égalité (2) représente $314,28.10^4$ et le côté droit : $314,25.10^4$. Nous considérons donc cette équation (2) comme satisfaite. On remarquera que $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ s'accordent bien avec les valeurs expérimentales. ν_5 serait un peu faible, puisque les raies Raman mesurées se placent vers 450 cm^{-1} . Une meilleure concordance ne peut pas s'obtenir, à cause des hypothèses simplificatrices, posées au moment de l'établissement des équations du mouvement : celles-ci, en particulier, ont été établies dans le cas d'une molécule plane, et nous avons vu que ce n'était pas rigoureusement le cas de l'ion oxalique. Aussi ne faut-il pas s'étonner que les fréquences de valence se retrouvent plus exactement que les fréquences de déformation.

Nous pouvons alors partir des valeurs (3) et calculer, au moyen des équations (1), les constantes a, b, c, d . On trouve ainsi les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} a = 2,77.10^5 \text{ dynes/cm} & c = 3,17.10^5 \text{ dynes/cm} \\ b = 5,42.10^5 & ab - d^2 = 24,02.10^5 \end{array}$$

Nous allons maintenant passer au deuxième stade, et interpréter ces nombres, en identifiant les constantes a, b, c, d avec des constantes qui se relient à la constitution de l'ion oxalique. Il faut, pour cela, donner des équations analogues à (1), qui s'écrivent, d'après (13) :

$$\begin{aligned}
 (4) \quad & \left\{ \begin{aligned} v_2^2 + v_4^2 + v_8^2 &= \frac{f}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{2F}{M} + \frac{s_2}{s_1} \frac{d'}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \alpha \right) \\ v_2^2 v_4^2 + v_4^2 v_8^2 + v_8^2 v_2^2 &= \frac{f}{m} \cdot \frac{2F}{M} + \frac{f}{m} \cdot \frac{s_2}{s_1} \frac{d'}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \right) + \frac{2F}{M} \cdot \frac{s_2}{s_1} \frac{d'}{m} \\ v_2^2 v_4^2 v_8^2 &= \frac{f}{m} \cdot \frac{2F}{M} \cdot \frac{s_2}{s_1} \frac{d'}{m} \quad \text{avec : } d' = D + 2 \frac{s_1}{s_2} d \end{aligned} \right. \\
 (4) \quad & \left\{ \begin{aligned} v_1^2 + v_3^2 &= \frac{f}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{s_2}{s_1} \frac{d'}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \alpha \right) \\ v_1^2 v_3^2 &= \frac{f}{m} \cdot \frac{s_2}{s_1} \frac{d'}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \right) \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

F et f : forces de liaison C-C et C-O respectivement; d, D : forces de déformation des angles $\widehat{\text{OCO}}$ et $\widehat{\text{CCO}}$, s_1 et s_2 , distances C-O et C-C. 2α : angle $\widehat{\text{OCO}}$, voir fig. 8.

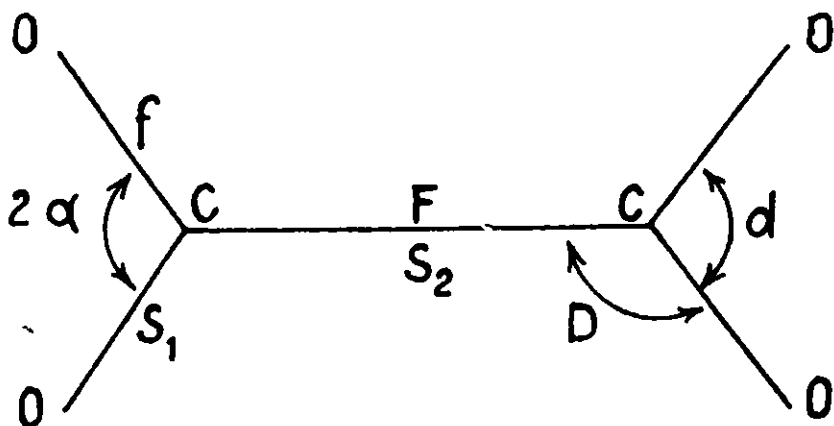


Fig. 8.

On trouve alors : $F = c$, c'est-à-dire que c représente la force qui relie entre eux les deux groupements COO. Ce résultat était d'ailleurs évident, d'après la manière dont les équations du mouvement avaient été établies. Les autres relations s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 f \frac{s_2}{s_1} d' &= ab - d^2 & 2(f + \frac{s_2}{s_1} d) &= a + 4b \\
 f \left(1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \alpha \right) + \frac{s_2}{s_1} d' \left(1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \alpha \right) &= \frac{2m + M}{2M} a + 2b
 \end{aligned}$$

La résolution de ce système conduit aux nombres suivants :

$$f = 9,687 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}; \quad \frac{s_2}{s_1} d' = 2,537 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}; \quad 2\alpha = \begin{cases} 109^\circ 41' \\ 70^\circ 19' \end{cases}$$

Il est évident que la première solution de $2\alpha = 109^{\circ}41'$ convient seule: encore l'angle semble-t-il un peu faible, en ayant égard aux mesures des rayons X, car celles-ci aboutissent à un angle un peu supérieur à celui du tétraèdre régulier.

La force f , qui relie l'atome de carbone C à chacun des atomes apparaît ainsi comprise entre celle d'une liaison simple (5.10^8 dynes/cm) et celle d'une liaison double ($10,9.10^8$ dynes/cm), quoique plus près de cette dernière, ce qui confirme nos conclusions d'un précédent paragraphe.

Il ne faut pas, d'ailleurs, attacher à ces calculs une signification d'une absolue exactitude, car les hypothèses de départ et le modèle adopté s'écartent nécessairement plus ou moins de ce qui existe en réalité. Mais il était néanmoins intéressant de montrer que le calcul peut se poursuivre et aboutir à des résultats, parfaitement admissibles en première approximation. Mais il serait, dans l'état actuel des choses, à notre avis, illusoire d'aller plus loin, comme nous l'avons tenté, sans grand succès.

En effet, aux cinq équations reliant les fréquences $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_8$ on peut en ajouter quatre autres, qui permettent de déterminer les autres fréquences des modes plans de vibration ν_5, ν_6, ν_7 et ν_{10} . On obtient ainsi neuf relations, en tout, pour déterminer six constantes: $f, F, s_2/s_1, d, D$ et 2α . (Pour leur signification, voir fig. 8.) En dehors de la relation déjà indiquée (2), qui relie les masses aux fréquences, il est donc possible d'en ajouter deux autres, qui malheureusement sont d'un emploi fort peu maniable. On pourrait alors, au moins théoriquement, déterminer les forces d et D qui s'opposent aux déformations des angles, ainsi que le rapport s_2/s_1 des distances qui séparent les deux atomes de carbone et chaque atome de carbone de chaque atome d'oxygène, qui lui est attaché. Le calcul s'avère très pénible et n'apprend, en somme, que le rapport s_2/s_1 diffère, mais relativement peu, de l'unité et que les forces d et D possèdent des grandeurs qu'il n'est pas possible encore de contrôler d'un autre côté. Aussi nous sommes-nous contentés de reproduire ici la partie des calculs, qui conduit aux résultats les plus directement interprétables.

Conclusions. — Ainsi qu'on a pu le voir dans les pages qui précédent, grâce à la méthode des poudres, on ne rencontre aucune difficulté sérieuse pour étudier les spectres d'absorption de composés, tels que les oxalates métalliques, parfois fortement colorés, très difficiles à dissoudre et doués d'un point de fusion élevé.

Le spectre infrarouge apparaît ainsi, une fois de plus, comme un spectre moléculaire, qui reflète les modifications survenues dans la structure des molécules, quand on parcourt toute la gamme des oxalates. A condition d'opérer, comme nous l'avons fait, sur un nombre suffisant de composés, cette technique permet donc d'arriver à des conclusions importantes, aussi bien pour le physicien que pour le chimiste.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) S. TOLKSDORF, *Z. Phys. Chem.*, 1928, **182**, 161; A. M. TAYLOR, *Trans Farad. Soc.*, 1929, p. 856; M. K. SEN et A. K. GUPTA, *Indian J. Phys.*, 1935, **9**, 433; G. CONN et C. WU, *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **84**, 1483; MM. DAVIES et G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 755.
- (2) M. PARODI, *Thèse*, Paris, 1938; P. LAMBERT et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1148; J. LECOMTE et B. FREYMAN, *Comptes rendus*, 1939, **808**, 1401; *Rull. Soc. Chimique France*, 1941, (5), **8**, 601, 612 et 622. Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1941, **212**, 389; M^{me} P. DOUVILLÉ, Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1941, **212**, 697 et 953; *Bull. Soc. Chimique France* (sous presse); *Ann. de Phys.* (sous presse).
- (3) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1933, **108**, 1011; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Comptes rendus*, 1929, **180**, 155; *Ann. Comb. liq.* 1931, n° 6, 1001; *Ann. de Phys.*, 1932, **18**, 331; *Ibid.*, 1938, **10**, 503; *Public. Sc. et Techn. Ministère de l'Air*, Paris, Gauthier-Villars, 1933, n° 34 et 1939, n° 142.
- (4) J. GUPTA, *Indian J. Phys.*, 1936, **10**, 109 et 465; *Ibid.*, 1937, **11**, 231.
- (5) J. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 1935, **4**, 1; *Ibid.*, 1937, **10**, 508; *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 133.
- (6) HENDRICKS et JEFFERSON, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 102; HENDRICKS *Z. Krist.*, 1935, **01**, 48; ZACHARIASEN, *Z. Krist.*, 1934, **80**, 442.
- (7) G. B. B. M. SUTHERLAND, *Roy. Soc. Proc. A*, 1933, **141**, 342.
- (8) W. WENIGER, *Phys. Rev.*, 1910, **81**, 388; J. LECOMTE, *Thèse*, Paris, 1924, et *Traité de Chimie Organique*, Grignard et Baud, t. II, p. 266, Masson, Paris, 1936.
- (9) R. FREYMAN, *Thèse*, Paris, 1933, *Ann. de Phys.*, 1933, **20**, 243; *J. de Phys.*, 1938, **0**, 517; *Ibid.*, 1939, **10**, 1; A. NAHERNIAC, *Thèse*, Paris, 1936, *Ann. de Phys.*, 1937, **7**, 528; R.-H. GILLETTE et F. DANIELS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1139; L.-G. BONNER et R. C. HOPSTADTER, *J. Chem. Phys.*, 1938, **8**, 531 et 534; R. C. HOPSTADTER, *J. Chem. Phys.*, 1938, **8**, 540; M. M. DAVIES et G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, 1938, **8**, 755 et 767; M. M. DAVIES, *J. Chem. Phys.*, 1938, **8**, 770; R. C. HERMAN et R. HOPSTADTER, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 460, etc...
- (10) J. LECOMTE et R. FREYMAN, *Rull. Soc. Chimique France*, 1941, (5), **8**, 601, 612 et 622.
- (11) J. CAEANNES, *Ann. de Phys.*, 1932, **18**, 285; *Livre Jubilaire*, M. BRILLOUIN, Paris, Gauthier-Villars, 1935.
- (12) G. B. B. M. SUTHERLAND et D. M. DENNISON, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1935, **148**, 250.
- (13) K. W. F. KOLHRAUSCH, *der Smekal-Raman-Effe Vit, Ergänzungsband*, 1938, (Berlin Springer), p. 73.

(Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.)

N° 55. — Recherches sur le diosephosphate IV. — Sur quelques propriétés de l'acide phosphoglycolique utilisables pour l'identification du diosephosphate; par Paul FLEURY et Jean COURTOIS.

• (15.12.41.)

Nous avons poursuivi l'étude de l'acide phosphoglycolique qui se forme dans certains cas par oxydation d'esters phosphoriques et d'autre part constitue à l'heure actuelle la meilleure forme d'identification du diosephosphate (ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique).

Dans cette intention nous avons comparé l'hydrolyse acide de l'acide phosphoglycolique à celle de deux autres esters phosphoriques. D'autre part nous décrivons trois nouveaux sels de l'acide phosphoglycolique : un sel neutre de baryum et les sels acides de quinine et strychnine.

Introduction.

Au cours de ces dernières années divers travaux ont permis de montrer que l'acide phosphoglycolique constitue fréquemment le terme final stable de l'oxydation d'esters phosphoriques de sucres ou polyols.

Kiessling (10) isola le premier ce corps comme produit secondaire de l'oxydation bromée de l'acide α -glycérophosphorique, cette réaction fournit principalement de l'acide phospho-3-glycérique. L'oxydation permanganique de cet acide donne également naissance à de l'acide phosphoglycolique. Meyerhof, Lohmann et Schuster (13) isolèrent l'acide phosphoglycolique en oxydant le méthyltétrosephosphate soit par le permanganate en milieu acide soit par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

L'un de nous a pu observer (3) qu'à la température ordinaire l'acide periodique oxyde l'acide hexosediphosphorique en un mélange équimoléculaire d'acide phosphoglycolique et de diosephosphate (ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique).

Enfin J. Courtois et P. Biget (4) ont montré que le peroxyde d'hydrogène oxyde en milieu alcalin l'acide hexosediphosphorique, en libérant l'une des deux molécules d'acide phosphorique, la seconde restant estérifiée sous forme d'acide phosphoglycolique. Le diosephosphate est un corps instable qui se forme par oxydation periodique des acides α -glycérophosphorique (P. Fleury et Paris (9) et hexosediphosphorique (J. Courtois (3). Actuellement le meilleur procédé pour identifier le diosephosphate consiste à l'oxyder en acide phosphoglycolique soit par l'iode en présence de carbonate de sodium, soit par le brome en milieu bicarbonaté. P. Fleury et J. Courtois (6) (8).

Les auteurs étrangers identifient l'acide phosphoglycolique sous forme de son sel acide de baryum $(\text{PO}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2$ 2 Ba, 1 H_2O . Nous avons préféré l'identifier sous forme du sel tribarytique à 4 H_2O : $(\text{Ba} \cdot \text{PO}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Ba}$, 4 H_2O .

Au cours de recherches antérieures (6) nous avons décrit ce nouveau dérivé et déterminé quelques propriétés de l'acide phosphoglycolique en particulier son hydrolyse phosphatasique.

Les circonstances ne nous avaient pas permis de compléter ces recherches. Depuis lors, ayant eu à identifier plusieurs fois l'acide phosphoglycolique obtenu directement ou dans le but de caractériser le diosephosphate, nous avons été amenés à compléter nos recherches sur l'acide phosphoglycolique. C'est ainsi que nous avons mesuré la solubilité dans l'eau du sel acide de baryum, étudié l'hydrolyse acide de l'acide phosphoglycolique et préparé un nouveau sel de baryum ainsi que les sels acides de quinine et strychnine.

I. — SOLUBILITÉ DU SEL ACIDE DE BARYUM.

Le sel tribarytique est préparé après oxydation bromée ou iodée en milieu carbonaté du diosephosphate. Ce sel est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué; la solution neutralisée à l'hélianthine par de la soude diluée est additionnée d'un tiers de son volume d'alcool à 90°, le sel acide cristallise rapidement dans ce milieu.

Nous en avons déterminé la solubilité à diverses températures.

Un excès de sel est agité longuement et fréquemment avec de l'eau distillée, la solution obtenue est filtrée, concentrée et sa teneur en phosphore évaluée après calcination en présence de nitrate de magnésium.

100 cm³ d'eau distillée dissolvent 58 mg de sel acide à 1 H₂O à 3°, 155 mg à 8°, 142 mg à 20°. L'équilibre étant très lent à s'établir il a été difficile de mesurer la solubilité à 100° car l'hydrolyse spontanée du sel acide n'est pas négligeable à cette température, nous avons trouvé une solubilité d'environ 125 mg pour 100 cm³ d'eau.

Les variations de solubilité en fonction de la température sont minimales, le sel acide se montre ainsi environ 15 fois plus soluble que le sel neutre dont nous avons déterminé précédemment la solubilité (6).

II. — HYDROLYSE PAR LES ACIDES.

En 1911 Malengreau et Prigent (12) ont montré que les acides faibles comme l'acide acétique hydrolysent plus rapidement les glycérophosphates que des acides forts comme l'acide sulfurique. Récemment nous avons confirmé cette observation (7). A la même température de 100°, l'acide α -glycérophosphorique est hydrolysé beaucoup plus rapidement par l'acide acétique N que par SO₄H₂N. L'inverse s'observe par contre avec le diosephosphate. Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de ces deux acides sur l'acide phosphoglycolique obtenu à partir du diosephosphate. Nous avons comparé l'hydrolyse de l'acide phosphoglycolique à celle de deux autres esters: le monométhylortho-phosphate de baryum préparé par la technique de Cavalier (2) et l'inositohexaphosphate de sodium obtenu cristallisé à partir de la phytine selon le protocole opératoire décrit par Posternak (15).

L'inositohexaphosphate est dissous dans 100 parties d'acide N. Les méthylphosphate et phosphoglycolate de baryum ont été dissous dans 50 parties d'acide acétique normal, le baryum a été éliminé par addition de 50 autres parties du même acide contenant la quantité théorique de sulfate de sodium nécessaire pour cette précipitation, les solutions obtenues ont des p_{H} voisins de 3,2.

D'autre part, les deux sels de baryum ont été broyés au mortier et agités mécaniquement avec 100 parties d'acide sulfurique normal. Les teneurs en esters de ces diverses solutions ont été déterminées en y dosant les traces d'acide phosphorique libre qu'elles contiennent, puis le phosphore total après minéralisation.

Les hydrolyses ont été effectuées dans un ballon à acétyle surmonté d'un réfrigérant à eau rodé, le ballon a été plongé jusqu'au col dans un bain-marie à l'ébullition énergique. L'acide phosphorique libéré a été dosé par la technique de Copaux après isolement sous forme de sel ammoniaco-magnésien.

Les résultats groupés dans le tableau I nous ont permis de calculer la constante des réactions monomoléculaires. C'est selon des réactions de cet ordre que sont hydrolysés les acides méthylphosphorique et phosphoglycolique. Par contre l'hydrolyse de l'inositophosphate ne présente pas cette régularité en milieu sulfurique la vitesse d'hydrolyse diminue puis augmente au cours de la réaction; en milieu acétique K augmente constamment comme s'il se formait des inositoaphosphates moins riches en phosphore que l'inositohexaphosphate et plus rapidement hydrolysables.

Au cours de recherches antérieures sur l'hydrolyse diastasique de la phytine (5) nous avons émis l'hypothèse que la lenteur d'hydrolyse de ce substrat par la phosphatase était due à un empêchement stérique provoqué par la répartition, autour de l'inositol de six molécules de PO_4H_2 , dont les 12 groupements acides libres protègent les liaisons ester. Cette hypothèse nous paraît applicable à l'hydrolyse acétique; après rupture d'une ou plusieurs des liaisons ester l'attaque des autres liaisons, dont la protection se trouve ainsi diminuée, en serait facilitée.

Remarquons toutefois que l'empêchement stérique ne peut être invoqué pour expliquer les divergences de vitesse d'hydrolyse des esters étudiés: le méthylphosphate dont le radical carboné est le plus simple est hydrolysé plus lentement que l'inositohexaphosphate et surtout que l'acide phosphoglycolique.

Ce dernier est cependant beaucoup plus stable que le diosephosphate: pour hydrolyser 50 0/0 de l'ester en milieu sulfurique il faut 12 minutes pour le diosephosphate et 19 h. 30 m. pour l'acide phosphoglycolique. En milieu acétique il faut respectivement 3 h. 40 m. et 6 h. 30 m.

Nous voyons ainsi qu'à l'inverse de ce que nous avons observé pour le diosephosphate, l'acide phosphoglycolique est hydrolysé plus lentement par l'acide sulfurique normal que par l'acide acétique normal. Le méthylphosphate et l'inositophosphate se comportent comme l'acide phosphoglycolique.

Nos expériences étaient presque terminées lorsque M^{lle} M.-C. Bailly (1) a publié ses recherches sur l'hydrolyse des glycérophosphates. Elle a pu mettre en évidence un optimum de la vitesse d'hydrolyse de l' α -glycérophosphate vers p_{H} 4,05. Cette hydrolyse apparaît comme la résultante de deux réactions: 1° vers p_{H} 4,0

la décomposition spontanée des ions $\text{O} = \text{P} \begin{matrix} \text{O}^- \\ \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OR} \end{matrix}$, l'hydrolyse pas-

sant par un maximum comme le taux de ces ions; 2° pour une plus forte acidité l'action catalytique des ions (H^+) sur l'hydrolyse de la fonction ester.

M^{lle} Bailly a également étudié l'hydrolyse du méthylphosphate

TABLEAU I.

Ester étudié	Acide phosphoglycolique			Monométhylorthophosphate			Phytinate de sodium		
	Acide sulfurique normal	Durée de l'hydrolyse	Pourcentage d'hydrolyse	Acide acétique normal	Durée de l'hydrolyse	Pourcentage d'hydrolyse	Acide sulfurique normal	Durée de l'hydrolyse	Acide acétique normal
Agent d'hydrolyse									
	$K \times 10^3$ (1)			$K \times 10^3$			$K \times 10^3$		$K \times 10^3$
	7,8	2 h.	18,6	5,2	6 h.	10,2	5,2	2 h. 30	4,8
	15,6	5 h.	24,6	11,6	12 h.	13,6	9,5	6 h.	11,0
	25,0	8 h.	42,85	16,5	21 h.	17,0	17,30	4 h.	19,5
	33,0	11 h.	68,5	20,3	21 h.	28,0	18,65	7 h.	59,0
	43,75	14 h.		24,8	23 h.	37,6	29,6	16 h.	59,7
	54,7	21 h.		34 h.	34 h.	44,6	43,3	23 h.	70,4
	53,1	22 h.		38,3	42 h.		51,0	31 h.	14,1
	54,25	24 h.							
	64,4	30 h.							
$K \times 10^3$									
moyenne (2).....				2,46					
Durée nécessaire pour avoir 50 0/0 d'hydrolyse.....	19 h. 30	6 h. 30	29,3	78 h.	42 h. 30	4,52	36 h. 30	16 h.	

(1) $K = \frac{1}{t} \log \frac{a-x}{a}$ x quantité d'ester de concentration initiale a hydrolysé au temps t exprimé en secondes.

(2) En ne tenant pas compte du premier chiffre où la très faible quantité d'acide phosphorique libre entraîne une légère erreur par excès.

par les acides chlorhydrique et acétique, un optimum s'observe également : il est situé vers p_{H} 2,01-3,0 et l'hydrolyse semble justifiable de la même interprétation que celle du glycérophosphate.

Le fait que l'acide acétique N hydrolyse plus rapidement le méthylphosphate que ne le fait $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ confirme donc les résultats expérimentaux de M^{lle} Bailly.

Le même fait s'observant avec deux autres esters, l'acide phosphoglycolique et l'inositophosphate permet de supposer que l'interprétation de M^{lle} Bailly pourrait être généralisée à l'hydrolyse de ces corps. Le comportement du diosephosphate apparaît ainsi très différent de celui des autres esters étudiés. Les résultats sont encore trop fragmentaires pour permettre de hâtives généralisations, ils n'en marquent pas moins nettement la différence qui sépare le diosephosphate ester à fonction aldéhydrique d'autres esters phosphoriques renfermant des fonctions différentes.

On peut penser que cette labilité particulière de la liaison ester phosphorique est due au voisinage immédiat du carbone à fonction aldéhydrique.

III. — ÉTUDE DU PHOSPHOGLYCOLATE DE BARYUM OBTENU PAR PRÉCIPITATION A 100°.

Nous dissolvons 3 g de phosphoglycolate tribarytique à 4 H_2O dans 300 cm^3 d'acide nitrique à 5 0/0. Cette solution neutralisée à la phtaléine par de la soude diluée est portée rapidement à l'ébullition. Presque aussitôt apparaît un précipité amorphe et dense qui est recueilli par filtration, lavé à l'alcool puis à l'éther et desséché dans le vide.

Nous obtenons avec un rendement de 75 0/0 environ une poudre blanche qui se présente au microscope sous forme de sphéro-cristaux minuscules agglomérés.

Au cours de deux opérations séparées nous en avons préparé deux échantillons distincts I et II; les résultats de leur analyse sont réunis dans le tableau II où nous avons fait figurer à titre

TABLEAU II.

	Résidu 0/0 (après calcina- tion)	Ba 0/0	P_2O_5 0/0	H_2O 0/0		
				Cal- culée	éliminée dans le vide à 20°	éliminée dans le vide à 100°
Théorie	Phosphoglycolate triba- rytique anhydre ($\text{Ba}_3\text{PO}_4\text{O.CH}_2\text{CO}_2$) ₂ Ba.	83,84	57,38	19,7	0	
	Phosphoglycolate à 0,5 H_2O .	82,8	56,67	19,53	1,237	
	Phosphoglycolate à 1 H_2O .	81,54	55,9	19,8	2,446	
Trouvé	Premier échantillon.....	82,34	57,03	18,96	0,95	1,07
	Deuxième échantillon...	85,1	56,25	19,12	0,84	0,9

de comparaison la composition que présenteraient les sels anhydre à 0,5 et à 1 H_2O .

Ceci permet de constater que le corps obtenu ne possède la composition d'aucun de ces sels.

La teneur en baryum un peu forte par rapport à la teneur en phosphore et la perte d'eau dans le vide à 100° permettent de supposer que nous avons préparé du phosphoglycolate anhydre ayant entraîné une petite quantité de nitrate de baryum. D'ailleurs le corps obtenu donne faiblement mais très nettement des réactions positives des nitrates avec deux réactifs très sensibles de l'anion $(\text{NO}_3)^-$: la diphenylamine et la brucine.

L'eau éliminée dans le vide à 20° ou 100° est toujours reprise régulièrement par séjour à l'air et semble donc faire partie intégrante du sel. Toutefois, après chauffage de 36 heures à 150° la perte de poids atteint 1,245 0/0 et après un mois de séjour à l'air le corps n'a repris que 0,77 0/0 d'eau.

Il résulte de ces dosages que le phosphoglycolate tribarytique précipité à l'ébullition ne peut constituer une forme d'identification de l'acide phosphoglycolique. C'est par contre un sel précieux pour isoler sous une forme presque pure du phosphoglycolate de baryum qu'il suffira de purifier par recristallisations pour obtenir le sel à 4 H_2O .

La précipitation à l'ébullition dans un milieu ne contenant pas d'autres corps à coefficient de solubilité négatif comme les sels alcalino-terreux des esters phosphoriques permet d'isoler presque sélectivement le phosphoglycolate.

L'un de nous, avec P. Biget (4) a utilisé cette propriété pour isoler l'acide phosphoglycolique qui se forme par oxydation de l'hexosediphosphate à l'aide du peroxyde d'hydrogène alcalin.

IV. — PRÉPARATION DU SEL DE QUININE.

Depuis les recherches de Neuberg et Dalmer (14) de nombreux auteurs ont eu recours aux sels d'alcaloïdes pour purifier et différencier les esters phosphoriques. Nous avons préparé le phosphoglycolate acide de quinine et le sel correspondant de strychnine.

Le sel de quinine a été obtenu par deux techniques différentes: par double décomposition entre le phosphoglycolate acide de baryum et le sulfate de quinine et par neutralisation partielle de l'acide phosphoglycolique par la quantité théorique d'hydrate de quinine.

I. — Une prise d'essai arbitraire de 5,86 g de phosphoglycolate acide de baryum est broyée au mortier dans 500 cm^3 d'eau distillée, nous y ajoutons sans cesser de triturer 14,92 g de sulfate basique de quinine desséché, dissous dans un mélange de 500 cm^3 d'eau bouillante et 300 cm^3 d'alcool à 90° . Après une énergique trituration, le liquide est mis à digérer 2 heures sur un bain-marie bouillant en agitant fréquemment. Après filtration, la solution refroidie laisse déposer des cristaux souillés de sulfate de quinine.

Ces derniers sont éliminés et le liquide est évaporé à sec par distillation sous vide, le résidu est recristallisé dans l'alcool à 50° puis dans l'alcool à 90°. Cet échantillon I donne, par deux nouvelles recristallisations dans l'alcool à 95°, l'échantillon II, dont la recristallisation fournit l'échantillon III.

II. — Une prise d'essai arbitraire de 5,021 g de phosphoglycolate-tribarytique à 4 H₂O est broyée au mortier dans 200 cm³ d'eau renfermant 38 cm³ de SO₄H₂N. La suspension, transvasée dans un flacon est agitée mécaniquement 12 heures; le sulfate de baryum est éliminé par filtration. A la solution nous ajoutons une solution de 9,60 g d'hydrate de quinine à 3 H₂O dans 200 cm³ d'alcool à 95° bouillant. Le solvant est éliminé par distillation sous vide, le résidu est repris par 50 cm³ d'alcool à 95° bouillant, le phosphoglycolate de quinine se dépose par refroidissement, après trois recristallisations successives dans ce solvant nous obtenons l'échantillon IV, rendement 20 0/0. Les eaux mères concentrées donnent, après trois recristallisations, l'échantillon V, rendement 40 0/0. Cette seconde technique nous apparaît préférable à la première car elle fournit d'emblée un échantillon presque pur avec un bien meilleur rendement.

Les cinq échantillons obtenus au cours de ces deux préparations sont identiques. Le phosphoglycolate de quinine abandonné à l'air jusqu'à poids constant est un corps blanc, jaunissant faiblement à la lumière, il se présente en masses grumeleuses légères, examiné au microscope (objectif 4), il se montre constitué de grosses tablettes rectangulaires minces et friables. Ce corps est peu soluble dans l'eau, la dissolution a un p_n de 5,9, il est faiblement soluble à froid dans l'alcool à 50°, la solubilité augmente considérablement à chaud (une solution à 2 0/0 préparée à chaud cristallise par refroidissement). L'alcool à 95° le dissout moins bien que l'alcool à 50°.

Le pouvoir rotatoire des solutions alcooliques varie légèrement avec le titre de l'alcool (50° ou 90°) et la concentration du sel comme cela a été signalé avec d'autres sels de quinine (P. Lebeau et G. Courtois (11). Parmi de nombreuses déterminations nous n'indiquerons que celle où la déviation a été la plus élevée.

$$\alpha_D = -182^\circ - l = 20^\circ, \text{ solvant: alcool à } 50^\circ,$$

$$\alpha = -10^\circ, 30 \text{ min.} - l = 1. - c = 1,1502 \text{ 0/0.}$$

Chauffé, le corps brunit vers 140° et fond à 145° (corr.); au bloc il fond instantanément à 148°-149°.

Sur une solution alcoolique du sel nous avons déterminé successivement: a) l'acidité à la phtaléine à l'aide de soude décarbonatée N/10; b) l'hydrate de quinine extrait de la solution précédente diluée et alcalinisée à NH₃ par trois extractions successives à l'aide de chloroforme. Les solutions chloroformiques sont évaporées dans un cristalliseur taré et le résidu desséché à 100° jusqu'à poids constant; c) l'hydrate de quinine de ce résidu est redissous dans l'alcool neutre et titré acidimétriquement au

rouge de méthyle par $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$; d) le liquide aqueux après épuisement chloroformique est évaporé, calciné en présence de nitrate de magnésium, nous dosons alors le phosphore minéralisé.

Les résultats de plusieurs séries concordantes de dosages sont groupés dans le tableau III. Ces résultats nous montrent que les cinq échantillons ont sensiblement la même constitution, les variations les plus grandes s'observent dans les dosages acidimétriques et alcalimétriques les plus imprécis par suite de la difficulté d'observer le virage de l'indicateur dans ces milieux tamponnés.

Le corps étudié possède donc la constitution d'un sel acide à 2 H_2O .

TABLEAU III.

	Calculée pour le sel à 2 H_2O	Echantillons				
		I	II	III	IV	V
Perte de poids 0/0 dans le vide à 20°.....	$\leq 4,285$	0,2	0,03	infime		
Perte de poids 0/0 dans le vide à 100°.....	$\leq 4,285$	4,11	4,0	4,0	3,83	4,24
Cm ³ de $\text{HONa N}/10$ pour neutraliser 1 g de sel..	35,71	36,1	37,0	35,9	35,8	35,1
Hydrate de quinine 0/0.	77,01	80,8	76,8	77,9	77,2	76,6
Cm ³ de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$ pour neutraliser l'hydrate extrait de 1 g de sel...	23,8			22,3	23,0	23,6
P_2O_5 0/0.....	8,45	8,70	8,40	8,25	8,47	8,56



Il ne se déshydrate pratiquement pas dans le vide à 20° mais perd ses 2 H_2O dans le vide à 100°; exposé quelques heures à l'air il reprend son hydratation primitive, son poids demeure alors constant à l'air.

V. — PRÉPARATION DU SEL DE STRYCHNINE.

3,95 g soit 1/200^e de molécule de phosphoglycolate tribarytique hydraté sont privés de baryum par trituration au mortier puis agitation mécanique de 10 heures avec 200 cm³ d'eau distillée renfermant 30 cm³ d'acide sulfurique N, la solution filtrée est mélangée à 6,68 g de strychnine dissous dans 400 cm³ d'alcool à 95°. Après évaporation à siccité par distillation sous vide, le résidu est repris par 50 cm³ d'alcool à 95° bouillant, les cristaux qui se déposent par refroidissement sont soumis à deux nouvelles recristallisations dans les mêmes conditions.

Nous obtenons l'échantillon I (rendement 22 0/0), essoré puis abandonné à l'air libre jusqu'à poids constant. Par concentration des eaux mères et recristallisations identiques nous avons séparé l'échantillon II (rendement 10 0/0).

Le corps obtenu est en beaux cristaux blancs, brillants, légers,

au microscope (objectif 4) ils se présentent en tablettes larges ; très minces, de structure lamellaire et appartenant au système cubique.

Le sel de strychnine est très peu soluble dans l'eau en donnant une solution de p_s 5,65. Il se montre un peu plus soluble que le sel de quinine dans l'alcool à 50° ou 90°, cette solubilité augmente à chaud.

Les cristaux chauffés brunissent fortement vers 214° et se contractent en une masse pâteuse de couleur marron à 220°. Au bloc ils fondent instantanément à 221-222°.

La solution dans l'alcool à 50° est faiblement lévogyre.

$$\alpha_D = -24^{\circ}2.$$

$$l = 20^{\circ} \quad \alpha = -2^{\circ}0 \text{ min.} \quad l = 4 \quad c = 2,06 \text{ g/100.}$$

Le corps analysé par les mêmes techniques que le sel de quinine correspond à un phosphoglycolate acide de strychnine cristallisant avec 2 H₂O :



Il se déshydrate lentement dans le vide à 20° et après 4 jours il a perdu une molécule d'eau : perte de poids 0/0 2,05, théorie 2,09. La seconde molécule paraît stable à 20° mais est rapidement éliminée dans le vide à 100°, perte de poids 0/0 4,28, théorie 4,18.

A l'air il récupère rapidement ces deux molécules d'eau de cristallisation et son poids ne varie plus pour une exposition plus prolongée.

Analyse. — Acidité à la phtaléine en cm³ de HO Na N/100 par g de sel ; théorie 34,88 trouvé I, 34,8 ; II, 34,5. Strychnine 0/0 théorie 77,68 trouvé I, 78,27 ; II, 77,3 alcalinité au rouge de méthyle de l'alcaloïde extrait en cm³ de SO₄H₂ N/10 par g de sel ; théorie 23,25 trouvé I, 22,8 ; II, 22,6.

P₂O₅ 0/0 théorie 8,25 trouvé I, 8,36 ; II, 8,23.

Les phosphoglycolates acides de quinine et strychnine se prêtent donc facilement à l'identification de l'acide phosphoglycolique, ils sont de préparation facile et de bon rendement, leurs propriétés physiques : point de fusion et pouvoir rotatoire sont caractéristiques, toutefois le pouvoir rotatoire relativement peu élevé du sel de strychnine est une gêne si l'on ne dispose que de peu de corps et celui du sel de quinine présente le désavantage de varier avec la concentration de la solution.

Par contre, sur un même échantillon de sel il est possible de mesurer la perte de poids dans le vide à 100° et d'effectuer quatre déterminations chimiques complémentaires qui permettent son identification.

Conclusions.

I. — A la différence du diosephosphate, l'acide phosphoglycolique est hydrolysé plus rapidement par l'acide acétique N que par SO₄H₂N. Avec ces deux acides, l'acide phosphoglycolique est hydrolysé plus lentement que le diosephosphate.

II. — L'inositohexaphosphate et le méthylphosphate se comportent comme l'acide phosphoglycolique.

III. — Nous décrivons un nouveau phosphoglycolate de baryum obtenu légèrement impur par précipitation d'une solution saturée à 100°. Ce nouveau sel convient fort bien pour l'isolement préliminaire de l'acide phosphoglycolique dans des milieux complexes.

IV. — Nous avons préparé les phosphoglycolates acides de quinine et strychnine; ces sels d'alcaloïdes bien définis, faciles à obtenir à l'état de pureté, peuvent constituer de bonnes formes d'identification de l'acide phosphoglycolique.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M^{lle} M.-C. BAILLY, *Th. Doctoral Sc. Physiques*, Paris, 1941.
- (2) J. CAVALIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1898, **19**, 883.
- (3) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1942, **9**, 136.
- (4) J. COURTOIS et P. BIGET, *C. B. Ac. Sc.*, 1941, **213**, 192.
- (5) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Enzymologia*, 1937, **1**, 377.
- (6) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 69.
- (7) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 75.
- (8) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ann. Chim. Anal.*, 1941, **23**, 117.
- (9) P. FLEURY et R. PARIS, *J. Pharm. Chim.*, 1933, **18**, 470.
- (10) W. KIESSLING, *Ber.*, 1935, **68**, 243.
- (11) P. LEBEAU et G. COURTOIS, *Traité de pharmacie chimique*.
- (12) F. MALENGREAU et G. PRIGENT, *Z. Physiol. Chem.*, 1911, **73**, 68.
- (13) O. MEYERHOF, K. LOHMANN et P. SCHUSTER, *Biochem Z*, 1936, **286**, 301.
- (14) C. NEUBERG et DALMER, *Biochem Z*, 1922, **131**, 188.
- (15) T. POSTERNAK, *C. B. Acad. Sc.*, 1919, **168**, 1216.

Laboratoire de Chimie Biologique (Professeur H. Hérissé) et Laboratoire de Chimie Analytique (Professeur P. Fleury) de la Faculté de Pharmacie de Paris.

BIBLIOGRAPHIE

The general Chemistry of high polymeric Substances, par H. MARK, (High Polymers, vol. II), 1 vol., 17 × 25, 363 p., 140 fig., 89 tables, Elzevier publishing Co., Inc., New-York et Amsterdam, 1940, rel. toile : 11,50 fl.

Ce livre intitulé : « La chimie générale des substances fortement polymérisées », est le deuxième d'une série d'ouvrages qui, sous le titre de « Polymères élevés », doit traiter de la chimie, de la physique et de la technologie des substances fortement polymérisées et des produits analogues. Dans celui-ci, l'auteur expose les diverses notions de chimie physique permettant d'établir la structure moléculaire des composés chimiques et examine leur application à la chimie des polymères élevés.

Atome und Ionen, par G. BRIEGLEB (Hand-und Jahrbuch der chemischen Physik, herausgeg. von A. Eucken et K.-L. Wolf, Band 2, Abschn. IA); 1 vol. in-8°, 404 p., 150 fig., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1940, br. 38,50 rmk.

Le présent ouvrage, qui fait partie d'une série de traités de chimie physique, est consacré à l'étude de l'atome ionisé ou non. Il comprend quatre parties : après avoir précisé les notions d'élément et d'atome, l'auteur consacre plus spécialement la première partie de l'isotopie; nous y trouvons exposées en particulier les diverses méthodes de séparation des isotopes. Dans la deuxième partie l'auteur décrit les divers constituants de la lumière et de la matière : photon, électron, positron, proton, neutron, mésotron. L'étude du noyau atomique et de ses propriétés (forces nucléaires, défaut de masse, moment nucléaire, radioactivité, etc.), fait l'objet de la troisième partie, tandis que la dernière partie est dédiée à l'exposé de nos connaissances relatives aux couches électroniques de l'atome : modèle atomique de Rutherford, modèle de Bohr-Sommerfeld, comportement de l'atome placé dans un champ magnétique, etc.

L'auteur expose les résultats des travaux les plus récents et les théories les plus nouvelles en écartant les développements mathématiques mais en fournissant une documentation bibliographique abondante, qui rend ce traité particulièrement précieux à consulter.

Deutsche Bunsengesellschaft, Röntgenmethoden in der Chemie, 1 vol. 20 x 29, 97 p., 10 tabl., 85 fig., Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin, 1940, br. 4,50 rmk.

Cette brochure contient 10 conférences faites à la Société allemande Bunsen sur les méthodes Röntgen utilisées en chimie. L'application de ces méthodes a ouvert aux chercheurs des champs d'action insoupçonnés jusqu'alors et les résultats obtenus ont permis de passer rapidement du stade des recherches scientifiques pures aux applications industrielles; c'est ainsi que l'examen aux rayons Röntgen de travaux d'art ont permis de déceler des défauts de fabrication qui échappaient aux méthodes usuelles d'investigation; il y a actuellement en Allemagne 600 appareils de ce type en service. Faisant suite au compte-rendu de la conférence vient l'exposé de la discussion; et ce n'est pas là la partie ni la moins intéressante, ni la moins instructive. Pour presque tous les sujets une abondante bibliographie est jointe.

Étant donné le nombre des questions traitées et la façon dont elles l'ont été, l'on peut conclure que cette brochure fait le point de l'état actuel de l'utilisation des rayons Röntgen en chimie.

Chimie organique biologique, par Michel POLONOVSKI et Albert LESPAIGNOL, 1 vol. de 856 p. (2^e édition entièrement refondue des « *Éléments de Chimie organique biologique* ») Masson et C^{ie}, éditeurs, Paris, 1941.

Les Professeurs Polonovski et Lespagnol nous offrent une deuxième édition de leur ouvrage « *Éléments de chimie organique biologique* », mais ils ont élagué du titre le mot « *Éléments* ». Sans doute celui-ci n'entendait-il pas impliquer l'idée que les notions développées étaient purement « *élémentaires* ». Il incitait cependant le lecteur à croire qu'il abordait une lecture facile, le conduisant seulement au seuil des problèmes compliqués. Ce qui n'était pas tout à fait vrai au volume de 1934 ne l'eût pas été du tout de celui de 1941, dont l'étendue est de 50 % environ supérieure à celle de son aîné et dont la densité documentaire est considérable.

On sait ce que les auteurs ont voulu faire. Ce n'est pas un *Traité de chimie organique*. Un coup d'œil sur la table, où l'on voit l'Introduction s'intituler « *L'assimilation chlorophyllienne* » et le premier chapitre « *Les glucides* », en convainc tout de suite. C'est plutôt un livre de chimie biologique; mais un livre de chimie biologique où beaucoup de ce qui est purement biochimique n'apparaît point et où, par contre, toutes les acquisitions de la chimie organique utiles à la biochimie sont mises en vedette. C'est un livre pour les organiciens qui veulent s'initier particulièrement à la chimie des principes constitutifs de la matière vivante, revenir par là à ce qui fut initialement la chimie « *organique* ». C'est surtout un livre pour les biochimistes qui ont besoin de constamment maintenir à jour leurs connaissances sur les fondements purement chimiques de leur science. Livre intermédiaire en somme entre les ouvrages de chimie organique pure et les ouvrages de pure biochimie. Livre nécessaire, qui crée une opportune transition entre deux disciplines si proches que les limiter l'une vis à vis de l'autre serait tentative tout à fait vaine.

Ainsi les auteurs nous entraînent vers l'étude des « *principes immédiats* », sucres, amidon, cellulose, glycérides, lécithides, stérides, amines physiologiques, protéides, alcaloïdes, etc., avec l'intention de nous faire pénétrer surtout dans leur constitution et chacun sait que les édifices chimiques que la vie construit sont d'une particulière complication. Pour atteindre à la connaissance de ces structures, il convient d'être familier avec certaines molécules, sur le modèle desquelles sont construites de grandes familles de principes immédiats, molécules du furane et du pyrane, du cyclopentanoperhydrophénanthrène, du pyrrol et de l'indol, de la pyridine et de la quinoléine, etc.; il convient aussi d'être particulièrement familier avec certaines fonctions ou associations de fonctions, acides gras, amines, amino-acides, etc. Les auteurs nous apportent, à ce double point de vue, tout le faisceau de connaissances indispensables. L'on peut alors s'élever à la connaissance des structures compliquées, celles d'un cérébrotide, d'une hormone génitale, d'une protéine, d'un acide nucléique, d'un alcaloïde tropanique, etc.

Pour remplir un pareil programme, une difficulté initiale était à vaincre, celle de grouper d'une manière satisfaisante les innombrables principes que nous offre la nature organisée. A s'en tenir aux cadres classiques. C'est apparemment simple. La trilogie :

glucides, lipides, protides peut inclure la grande majorité des principes physiologiques. Mais, à côté des principes qui, typiquement, se rangent dans ces grands groupes, il y a tous ceux — et beaucoup de grande importance biochimique — qui ne s'y prêtent pas très complaisamment. Où mettre les composés terpéniques? les groupements aglyconiques de maints hétérosides? les caroténoïdes? la chlorophylle elle-même, qui est un diester et pourrait trouver place parmi les lipides, mais que des analogies de constitution et de liaisons protéiques incitent à rapprocher des chromoprotéides? Et la lignine qui peut être affiliée aux glucides, mais n'est tout de même pas un glucide proprement dit?

Les auteurs se sont tirés au mieux de ces difficultés en tenant compte de filiations tantôt certaines, tantôt hypothétiques.

Cet ouvrage se défendant d'être un ouvrage de biochimie, mais voulant être plutôt une « introduction chimique à la biochimie » vous n'y trouverez, par exemple, ni un chapitre « vitamines », ni un chapitre « hormones » — ce en quoi les auteurs ont raison —. Vous trouverez cependant tous renseignements utiles sur les vitamines et hormones, envisagées du point de vue de leur nature chimique, en les places où leurs structures les appellent. La vitamine C voisine avec les sucres, D avec les stérols, B avec les dérivés pépimidiqes, etc., de même l'inuline avec les polypeptides et l'œstrone avec les stérols.

En raison du magnifique développement acquis par la biochimie en ces dernières années, cette deuxième édition comporte des exposés nouveaux ou amplifiés : pigments quinoniques, depsides, stéroïdes, phytohormones, etc.

Dans son ensemble, l'ouvrage représente une mise au point, excellente et tout à fait à jour, sur la constitution des principes organiques élaborés par la matière vivante. Sur cette base solide de connaissances, l'étudiant ou le chimiste avancé pourront ensuite greffer les connaissances spécifiquement biochimiques : modes de liaison de principes si divers dans les humeurs et les tissus; processus des synthèses physiologiques; voies des dégradations — et aussi mécanismes de ces réactions biochimiques, auxquels participent ces multiples catalyseurs qui confèrent à la chimie de la vie l'un de ses caractères les plus typiques.

Pour, plus tard, atteindre avec profit à de tels développements, étudiants et chimistes ne sauraient trouver meilleur point de départ que l'étude de l'ouvrage de MM. Polonovski et Lespagnol, qui, dans ses 850 pages, condense une masse imposante de faits, que, seules, une parfaite connaissance de la littérature et une maîtrise personnelle en maints domaines pouvaient permettre de bien présenter et ordonner.

M. JAVILLIER.

Atomistique et chimie générale (*La Matière*, tome I), par René RENAULT, Ingénieur, Professeur-Interrogateur au Collège Sainte-Barbe, préface de M^{me} Irène JOLIOT-CURIE, Professeur à la Faculté des Sciences, 1 vol. 566 p. Dunod et C^{ie}, Éditeurs, Paris, 1941.

Le nombre des ouvrages traitant de la chimie générale est considérable, mais il est beaucoup plus rare de trouver des livres consacrés aux théories modernes sur l'atome. L'ouvrage de M. Renault comble la lacune se situant entre les traités de chimie classiques et les ouvrages spécialisés relatifs aux théories physiques en liaison avec la chimie. Ces derniers, conçus par des spécialistes, ne permettent pas souvent au chimiste peu familiarisé avec ces questions de les aborder sans préparation. C'est ce travail préparatoire qui pourra être entrepris avec le livre que nous signalons présentement. M. Renault a su exposer avec simplicité, sans vulgariser, les connaissances physiques et physico-chimiques dont un chimiste a besoin pour suivre les développements récents introduits en chimie.

Cet ouvrage est divisé en trois parties : Atomistique, Structure discontinue de la matière et Chimie générale.

L'atomistique comprend un premier chapitre très important sur la relativité, un second sur la théorie cinétique des gaz, un troisième sur le mouvement Brownien. Les chapitres suivants sont consacrés aux quanta, à la mécanique ondulatoire, aux rayons X. Le chimiste trouvera dans ces chapitres l'essentiel sur des sujets qu'il est devenu impossible d'ignorer.

La 2^e partie, relative à la structure discontinue de la matière, renferme un chapitre relatif à l'atome d'électricité, à la radioactivité naturelle et artificielle, à l'atome de Rutherford, à l'atome de Bohr, à celui de Sommerfeld, aux atomes non hydrogénoides. Enfin un dernier chapitre traite de la molécule d'hydrogène et de son allotropie (ortho et parahydrogène).

La dernière partie, intitulée Chimie générale, comprend les chapitres ordinaires réunis sous ce titre mais exposés en tenant compte des théories modernes. Un addendum permet de préciser certains points particuliers comme l'inertie de l'énergie.

Ce livre rendra de nombreux services en permettant au chimiste de développer sa culture et de se préparer à la lecture d'ouvrages plus spécialisés.

G. C.

« **Carburants et lubrifiants nationaux** », par Ch. BERTHELOT, avec la collaboration de Th. LECHERES et A. HOT, Paris, Dunod et C^{ie}, 1941.

Après avoir exposé le problème du ravitaillement de la France en carburants et lubrifiants, l'auteur s'efforce d'estimer comment et jusqu'à quel point, les besoins du pays pourraient être satisfaits par les produits nationaux.

Il étudie d'abord l'emploi du bois et du charbon de bois, puis celui des tourbes et des lignites dans les gazogènes à moteur, leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.

Il aborde ensuite l'usage des gaz carburants (gaz comprimé, gaz enrichis, éthanisé, méthanisé, gaz de boues d'égouts, acétylène, ammoniac, gaz propane et butane...). Puis celui des alcools et des

cétones. Il indique les moyens de préparation ou de synthèse industrielle de ces corps.

Il étudie enfin les solutions qui ont été proposées pour l'emploi, comme carburant, des oléagineux, solutions qui ont leur intérêt pour les colonies.

Quittant le domaine des carburants de remplacement, l'auteur décrit ensuite, en détail, les divers procédés de synthèse des carburants liquides et lubrifiants tirés de la houille et des lignites, procédés d'hydrogénation de la houille et procédés utilisant les gaz à l'eau.

Tout cet ensemble est présenté avec méthode et clarté; le texte est abondamment nourri de données numériques et de renseignements précis. Cet ouvrage, qui traite de façon approfondie le problème le plus angoissant de l'heure présente, intéressera vivement les ingénieurs et, en général, tous ceux que les grandes questions économiques de l'heure ne laissent pas indifférents.

« **La Tourbe** ». **Un carburant, un engrais**, par Ch. BERTHELOT.
Préface de A. KLING, Directeur du Laboratoire Municipal de Chimie de la Ville de Paris; Dunod et Cie, Paris, 1941.

Cet opuscule du même auteur que l'ouvrage précédent est consacré à l'étude d'une source beaucoup trop négligée jusqu'à ce jour, de combustible. Notre pays pauvre en houille et en lignite est assez riche en tourbe, puisqu'il possède environ 1 million d'hectares de tourbières. Mais l'exploitation de la tourbe présente, pour être économique, des difficultés assez grandes en raison, surtout de son énorme teneur en eau (neuf fois son poids à la sortie de la tourbière) et la difficulté de séchage.

Dans cet opuscule très clair et documenté, comme le sont en général les ouvrages du même auteur, celui-ci expose en détail, les gros progrès faits dans divers pays pour l'exploitation des tourbières et la mise en valeur des produits; il indique en outre les usages de la tourbe tant comme combustible que pour d'autres besoins.

Cette étude vient à son heure; elle rendra les plus grands services, d'une part, aux chimistes, d'autre part, aux industriels angoissés aujourd'hui par la question des carburants.

G. D.

Der Chemiker als Forscher, par W. KWASNIK, 1 vol. in-8°, 250 p., 43 fig., 5 tabl.; R. Oldenbourg, édit., Munich et Berlin, 1911, rel. toile : 4,80 rmk.

La découverte du Buna et de quelques autres produits synthétiques a mis en Allemagne, les chimistes en vedette. De nombreux ouvrages ont vulgarisé le rôle du chimiste et les possibilités de la chimie moderne, sans toutefois indiquer quelles sont les bases de la science chimique. C'est cette lacune que l'auteur a voulu combler en présentant cet ouvrage dans lequel il expose sous formules mathématiques et d'une façon aussi concrète qu'il est possible,

les notions d'élément, de combinaison, de valence d'énergie, de vitesse de réaction, d'équilibre chimique, etc.

La tâche était ardue, mais nous pensons que grâce aux exemples judicieusement choisis et bien présentés qu'il contient, ce livre intéressera ceux qui désireront connaître les éléments essentiels de la chimie théorique.

Organische analyse, par N. SCHOORL, 16,5×25. 1^{re} partie : Algemeen Gedeelte, 327 p., 1935; 2^e partie : Stoffen met C, H, O, 318 p., 1937, 7,90 fl.; 3^e partie : Organische Verbindingen met Stikstof, Halogenen en Zwavel, 320 p., 1941, 8,90 fl. N.V.D.B. Centen's uitgevers mij., Amsterdam.

Dans le premier de ces volumes, dont la publication s'est échelonnée sur quelques années, l'auteur décrit tout d'abord les méthodes de détermination des « grandeurs spécifiques » (poids spécifique, réfraction, rotation, thermométrie, poids moléculaire); les deux chapitres suivants rappellent les réactions caractéristiques des éléments et des groupes d'atomes; enfin, un dernier chapitre donne les méthodes de séparation des corps. Un certain nombre de tableaux, occupant près de deux cents pages, disposés à la fin du volume, facilitent l'identification d'une substance donnée.

Le deuxième volume est consacré aux composés du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, tandis que le dernier embrasse les composés contenant, outre ces trois éléments, de l'azote, des halogènes ou du soufre.

L'ensemble représente un ouvrage très complet, appelé à rendre de grands services dans les laboratoires.

E. V.

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, par W. HUCKEL, 3^e édit., 2 vol. in-8°, 1. Band, XII + 616 p., 26 fig., 2 Band, XV + 614 p., 56 fig. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1940 et 1941, chaque vol. rel. toile : 21,80 rmk.

Il faut reconnaître que les théories sur l'évolution des atomes n'ont pas été mises au point avec des composés organiques. Il est donc normal que ces théories et leurs applications n'aient pénétré en chimie organique aussi rapidement que dans l'étude des configurations moléculaires plus simples de la chimie minérale. Alors qu'en exprimait en général l'opinion que la séparation en chimie organique et minérale était toute fortuite et uniquement justifiée par des raisons didactiques l'auteur exprime l'avis que cette séparation a des raisons profondes. Chimie organique et minérale sont actuellement des sciences voisines ayant des principes de travail bien particuliers à chacune. La spécialisation dans tous les domaines continue son chemin. Depuis quelque temps il n'est plus possible à quelqu'un de connaître l'actualité physique et chimique et à présent il devient impossible de poursuivre simultanément les nouveautés de chimie minérale et organiques. Bientôt nous connaissons une science de micro et macromolécules

et on ne voit pas où s'arrêtera ce cloisonnement progressif. Dans cet état d'esprit M. Huckel expose en deux remarquables volumes l'état de nos connaissances sur la théorie des atomes et des molécules en chimie organique. Son travail mérite non seulement de la considération pour son ampleur mais la diffusion la plus large pour son utilité.

T. C.

Zur Viskosimetrie. — Anhang : Umwandlungs-Tabellen für Viskositätszahlen, par L. UBBELOHDE, 3 Aufl., 1 vol. 21 × 30, 54 p., 11 fig.; S. Hirzel, édit., Leipzig, 1940, cart. 10 rmk.

La relation entre la viscosité et la température d'une huile est régie par une équation dans laquelle entre une constante qui est caractéristique pour cette huile; cette équation est celle d'une droite. Pour des huiles analogues, toutes ces droites prolongées se raccordent en un point qui constitue le pôle de viscosité de cette classe d'huiles. La détermination des coordonnées de ce pôle s'effectue graphiquement car la mesure de la hauteur de ce pôle n'est pas réalisable en pratique.

Des tables permettent de calculer la viscosité d'un mélange de deux huiles connaissant la viscosité de ces deux huiles pour un même temps. Des exemples numériques montrent la façon d'utiliser les formules et graphiques de l'ouvrage pour le calcul de la viscosité en fonction de la température.

Un viscosimètre à niveau sphérique suspendu est décrit; il permet de déterminer automatiquement la hauteur de pression avec la précision théorique; il ne nécessite pas la mesure exacte d'une certaine quantité de liquide d'où économie de temps. Des tableaux permettent de transformer les valeurs de la viscosité cinématique exprimée en centistokes en diverses autres unités viscosimétriques.

Cet ouvrage résume l'état actuel de nos connaissances sur la viscosimétrie; sa présentation matérielle est impeccable ce qui pour les tableaux et graphiques constitue une précieuse qualité.

Éléments de biochimie médicale, par POLONOVSKI, Membre de l'Académie de Médecine; P. BOULANGER, P. CRISTOL, G. FLORENCE, A. GIBERTON, M. MACHEBŒUF, H. ROBERT, J. ROCHE et C. SANNIE, Professeurs et agrégés de Chimie Biologique des Facultés de Médecine (1).

La contribution capitale apportée par la chimie aux problèmes physiologiques comptera dans l'histoire du développement des sciences expérimentales dans la première moitié du xx^e siècle comme un des faits les plus importants. L'ouvrage que nous présentons aujourd'hui, bien que centré pour ainsi dire exclusivement sur l'étude de l'homme et négligeant par conséquent de vastes domaines, en apporte une preuve saisissante.

(1) Un volume de 694 pages, avec 57 figures. Masson Éditeur, 1941. Prix 165 francs.

Ce livre, d'une remarquable homogénéité est cependant un ouvrage collectif, puisque M. le Professeur POLOVSKI l'a rédigé avec six de ses Collègues des Facultés de Médecine voués à la même discipline, réalisant ainsi une véritable gageure.

Un excellent classement permet un exposé aussi logique que possible tout en ne négligeant aucun aspect essentiel. L'ouvrage est divisé en 6 parties : Éléments constitutants de la matière vivante. — Phénomènes chimiques de la digestion. — Métabolisme intermédiaire. — Tissus, humeurs et sécrétions. — Excrétions. — Échanges nutritifs; subdivisées en un certain nombre de chapitres très homogènes dont certains constituent de véritables mises au point des problèmes actuels.

Le livre de M. le Professeur POLONOVSKI et de ses Collaborateurs tient ainsi beaucoup plus que l'annonce trop modestement son titre : *Éléments de biochimie médicale*.

Sans être un traité proprement dit, il est assez complet pour intéresser les biochimistes de carrière et leur rendre d'éminents services en leur offrant des exposés synthétiques précieux leur permettant de se remémorer rapidement des questions qui ne rentrent pas dans le cadre de leur préoccupations habituelles.

De ce point de vue, il ne lui manque que quelques indications bibliographiques, placées à la fin de chaque chapitre pour rappeler soit les mémoires fondamentaux, soit les revues d'ensemble s'y rapportant. Ainsi complété, cet ouvrage mériterait de devenir un véritable livre de chevet pour les biochimistes, tout en conservant les qualités didactiques d'un livre d'étudiant. Son succès certain lui imposera de rapides rééditions qui lui permettront de conserver constamment ce caractère si précieux du « livre actuel ».

P. FLEURY.

ÉTAT DE NOS CONNAISSANCES SUR LA CHIMIE DU LIÈGE

Exposé d'actualité effectué devant la Société Chimique de France,
le 9 Janvier 1942, par M. A. GUILLEMONAT

Le liège est une substance constamment présente aux yeux du chimiste, mais comme on accorde plus d'attention à ce qui est extraordinaire qu'à ce qui est familier, peu de travaux ont été faits pour en déterminer la constitution. Il entre cependant dans la littérature chimique dès 1787, date à laquelle Brugnatelli, en le traitant par l'acide azotique, obtint l'acide subérique. En 1797 Chevreul (1) décrivit une substance d'aspect cireux qu'il appela la cérine, extraite du liège par l'alcool. Il en reprit l'étude en 1815, mais ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle que furent entrepris des travaux plus étendus sur la constitution chimique du liège. Les plus importants d'entre eux sont ceux de Kügler (2), de Flückiger (3), de Brautgam (4), de Thoms (5) et de Gilson (6). Puis suivit une nouvelle période de sommeil, on ne relève en effet de 1900 à 1913 que quelques noms d'auteurs [Schmidt (7), Scurti et Thomasi (8), Zemplen (9)] n'apportant qu'une faible contribution à nos connaissances. En 1917, Zetsché et ses collaborateurs (10-15) entreprirent un travail d'ensemble sur le liège et publièrent 9 mémoires dont le dernier date de 1937. Enfin en 1935, Drake (16-20) et ses élèves ont commencé l'étude de la substance obtenue par Chevreul. Avec M. Dupont nous avons nous-mêmes mis au point un procédé industriel de traitement du liège permettant d'en extraire des acides gras. Nous n'avons pu jusqu'à présent commencer l'étude de la constitution chimique de ces acides, mais au cours de notre travail purement industriel nous avons obtenu quelques données dont il sera fait état par la suite.

Au total la structure du liège est loin d'être élucidée, et ce qui reste à faire est beaucoup plus considérable que ce qui a été fait.

Le liège est, comme chacun sait, un tissu végétal qui existe chez la plupart des dicotylédones et des gymnospermes. Il est produit par l'assise génératrice subéro-phellodermique qui apparaît dès la première année dans l'écorce. En général, l'épaisseur du liège est très faible, quelques fractions de millimètre, et il se détache de l'arbre en même temps que l'écorce. Dans quelques cas, cette dernière est persistante et la couche de liège peut atteindre une profondeur de quelques centimètres. C'est ce qui se produit chez le chêne-liège. Celui-ci est un arbre pouvant atteindre 10 à 28 mètres de haut avec un tronc de 1 à 1 m. 30, la couche de liège ayant de 12 à 15 centimètres d'épaisseur.

Le liège est un tissu protecteur, sous-épidermique, imputrescible, élastique et imperméable. Il est formé de cellules mortes, remplies d'air, disposées régulièrement et dont les parois ont subi une modification appelée subérification. Cette dernière semble procéder par un dépôt sur la paroi primitive de la cellule, de

substances diverses, désignées sous le terme général de subérine. Il y aurait donc une différence essentielle entre la subérification et la lignification. On sait, en effet, que cette dernière est caractérisée par une diffusion dans toute la paroi des substances incrustantes. Il en résulte que la subérine ne peut pas être considérée comme une transformation de la cellulose, mais comme un produit d'élaboration de la matière vivante de la cellule. Il est possible et même probable que les subérines des diverses plantes soient des substances distinctes. Il ne sera question ici que du liège du chêne-liège (*Quercus suber*).

Comme pour la lignine, il faut distinguer entre les substances extraites et celles existant réellement dans la paroi cellulaire. Laissons de côté pour l'instant les dernières pour ne nous occuper que des premières. Un premier travail consiste à les classer. Cela est assez difficile car il existe un grand nombre de procédés d'extraction qui aboutissent à une classification différente. La plus logique me paraît être la suivante :

Un premier groupe comprend les substances extractibles du liège par des solvants organiques : acétate d'éthyle, trichloréthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, mélange alcool-benzène. On y trouve des produits d'aspects cireux que nous appellerons les céroïdes, et des matières tannantes, ou apparentées aux tannins. Les proportions respectives de ces constituants, dans le liège, sont, d'après Kùgler, de 13 0/0 et 6 0/0 ; les chiffres obtenus par nous sont 5 0/0 et 2 0/0.

Dans le résidu de l'extraction aux solvants organiques on peut distinguer la subérine et ce qu'on peut appeler la fraction ligno-cellulosique. On les sépare par traitement par un alcali. Après acidification du produit total et filtration, on sépare :

I. — Provenant de la subérine, des acides, les uns solubles dans l'eau, les autres non, mais solubles dans les solvants organiques.

II. — Un résidu insoluble dans l'eau et les solvants organiques, c'est la fraction ligno-cellulosique.

Les proportions de ces divers constituants sont, par rapport au liège, approximativement de 58 0/0 de subérine et 27 0/0 de ligno-cellulose. La fraction subérinique se décompose en 20 0/0 (par rapport au liège) d'acides solubles dans l'eau et 38 0/0 d'acides solubles seulement dans les solvants organiques.

A tous ces constituants il faut ajouter de l'eau, des colorants, des substances azotées et des matières minérales. La teneur en eau est d'environ 4 à 5 0/0. La proportion des cendres varie suivant les auteurs de 0,5 à 4 0/0. Kùgler y a signalé une forte teneur en manganèse mais ce résultat est contredit par un travail récent.

Dans l'étude de la constitution chimique de ces divers groupes de substances nous laisserons de côté les tannins, les matières colorantes et les composés azotés dont le peu que nous sachions est qu'ils existent.

LES CÉROÏDES. — La substance cireuse extraite du liège par simple dissolution avait été nommée cérine par Chevreul qui la

considérerait comme un corps pur. L'étude en fut reprise par Thoms (5) puis par Istrati et Ostrogovitch (11) qui, par recristallisation dans le chloroforme, isolèrent deux corps. Le moins soluble fut appelé cérine, le plus soluble friedeline, en l'honneur de Friedel. Il ne semble pas qu'aucun de ces auteurs ait eu en mains des produits très purs, les formules brutes qu'ils en ont données paraissent controuvées. Zetsché et Lüscher ont, en 1937, poussé l'étude un peu plus loin. Par saponification à la potasse alcoolique de la totalité des céroïdes, ils ont obtenu 26 0/0 d'acides et 74 0/0 de produits neutres. Certains des constituants ont été identifiés. En voici la liste et les proportions :

Constituants acides :

Produits identifiés	0/0 par rapport à la totalité des céroïdes	0/0 par rapport au liège
Acide arachidique..... $C_{20}H_{40}O_2$ F: 73-74°.	1	0,13
Acide cérotique..... $C_{22}H_{42}O_2$	1	0,13
Acide α -oxyarachidique..... $C_{20}H_{38}O_3$ F: 91-92°.	1,6	0,19
Acide phellonique.....	0,5	0,06
Acide oléique..... $C_{18}H_{34}O_2$	1	0,13
Acide linoléique..... $C_{18}H_{32}O_2$	1,5	0,10
Acide $C_{20}H_{38}O_2$	2	0,26
Totaux.....	6,5	1,09

Constituants neutres :

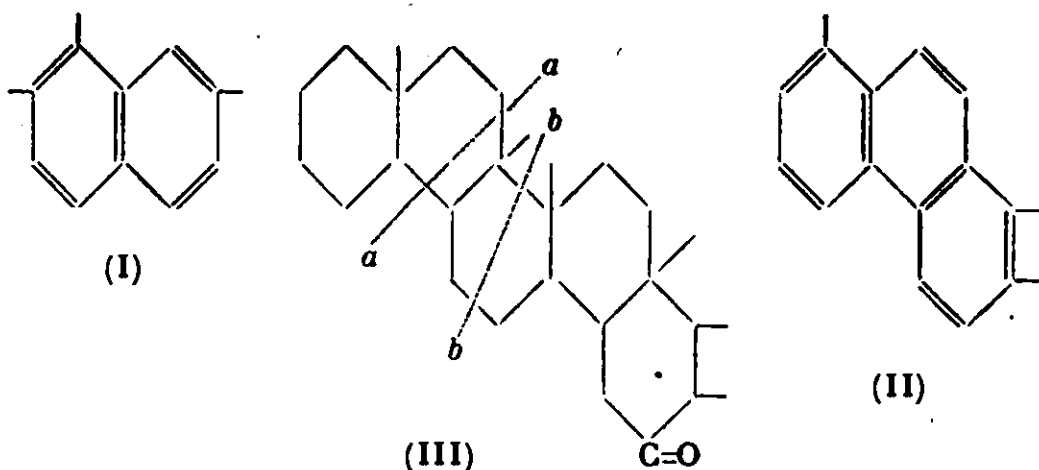
Cérine et Friedeline..... $C_{20}H_{40}O_2$ et $C_{22}H_{42}O_2$	19	2,3
Phytostérine.....	0,6	0,07
Alcool $C_{21}H_{42}O_2$	2	0,26
Totaux généraux.....	23,1	3,72

La glycérine n'est pas mentionnée par Zetsché, mais sa présence dans les céroïdes a été affirmée par Kügler (2) et par Schmidt (7).

Structures de la cérine et de la friedeline. — Elles ont été étudiées par Drake (16-20) et ses élèves qui semblent les avoir obtenues très pures. La première fond à 247-251°, la seconde à 255-261°. Toutes deux sont douées de pouvoir rotatoire. Leurs formules brutes sont $C_{20}H_{40}O_2 \pm 2H$ et $C_{20}H_{40}O \pm 2H$. La cérine présente une fonction alcoolique et une fonction cétonique. Par réduction au sodium et à l'alcool on obtient un diol. La friedeline est une cétone facilement énolisable qui donne des esters et les dérivés habituels du groupe carbonyle. Par réduction suivant la méthode de Clémmsen on obtient, à partir des deux substances, le même hydrocarbure $C_{20}H_{32}$ fondant à 245-249°. Ceci indique une identité de squelette. Déshydrogéné au sélénium, la friedeline ou plus exactement le friedélinol, produit de réduction par le sodium et l'alcool, fournit :

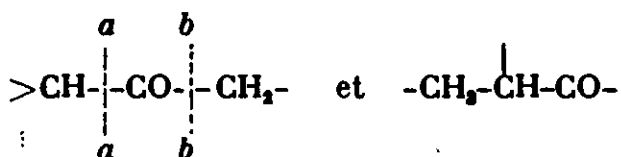
Du 1.2.7-triméthyl naphthalène (I), du 1.2.8-triméthyl phénanthrène (II), un alcoyl cyclohexène $C_{20}H_{20}$ ou $C_{24}H_{18}$, et enfin un hydrocarbure qui semble identique à un polyméthylpicène

obtenu par une autre voie par Ruzicka, et dont la structure semble à peu près connue. Ces faits amènent Drake à conclure que la friedeline aurait une structure voisine de (III) :

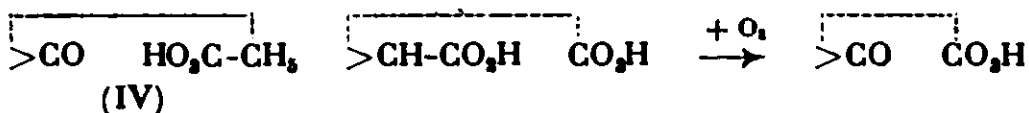


Les scissions suivant $a-----a$ et $b-----b$ expliquant les produits secondaires de la déshydrogénation.

La position du groupe carbonyle résulte des considérations suivantes. Le friedélinol peut être déshydraté (pyrolyse du benzoate à 300°) et donne ainsi un hydrocarbure, le friedelène, ce qui prouve qu'il y a en α du groupe CO un hydrogène, probablement tertiaire. L'oxydation du friedelène par l'anhydride chromique fournit une cétone éthylénique, il y a donc un groupe méthylénique en α de la double liaison, car la friedeline elle-même ne donne pas une cétone par oxydation à l'anhydride chromique. On peut donc hésiter entre les deux schémas :



Le premier est le bon, car par oxydation de la friedeline elle-même à l'anhydride chromique on obtient deux acides cétoniques, l'acide friedonique $C_{20}H_{20}O_2$ et un acide ayant un atome de carbone de moins, l'acide norfriedonique. Ceci s'explique en admettant que le premier résulte d'une coupure suivant $a-----a$, d'où l'acide IV, et le second d'une coupure suivant $b-----b$ suivie d'une dégradation oxydante analogue à celle de l'acide isobutyrique :



Les positions de l'oxhydryle et de la fonction cétonique dans la cérine ne sont pas connues, le passage de la cérine à la friedeline et inversement n'ayant pu être réalisé.

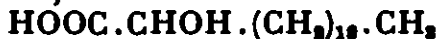
Si l'on songe à la complexité du problème et au fait que jusqu'en 1935 nos connaissances sur les cérolides du liège étaient à peu près inexistantes, on peut considérer comme très satisfaisant le travail déjà fait, mais il y a encore beaucoup à faire.

La subérine. — Comme on l'a vu, la saponification de la subérine conduit à des acides dont les uns sont solubles dans l'eau et les autres non, ces derniers étant plus importants quantitativement. Des acides dénommés phellonique, subérinique et phloïonique ont été décrits par Kögler (2), Gilson (6-7) et Schmidt (7). Les données sur l'acide subérinique sont trop incertaines pour qu'on puisse le considérer comme autre chose qu'un mélange et encore très complexe. Les acides phellonique et phloïonique ont été obtenus purs et étudiés par Zetsché et ses élèves, dont voici un aperçu des travaux. Pour purifier la subérine, le liège, privé des céroïdes, est traité à chaud par le bisulfite de soude qui dissout la lignine, une partie des tannins mais aussi une bonne fraction des acides gras. Le résidu de ce traitement est extrait à l'alcool puis saponifié par la soude alcoolique. On obtient ainsi des sels de soude dont les uns sont solubles et les autres non dans l'alcool. Chacune de ces fractions est séparée en plusieurs autres par des précipitations au plomb, des dissolutions sélectives et des précipitations des sels de soude avec des quantités variables de soude. Sur 1.250 g de poudre de liège, Zetsché obtient de 28 à 36 0/0 d'acides répartis en 9 fractions, dont certaines ont reçu des appellations. Les constitutions de 4 acides ont été déterminées.

Acide phellonique. — Ainsi qu'il a été dit plus haut, il avait été obtenu par divers auteurs. Zetsché le prépare avec un rendement de 7,6 0/0 par rapport au liège. Recristallisé dans le chloroforme il fond à 96°. Il répond à la formule $C_{23}H_{44}O_2$. Fondu avec de la potasse, il conduit à un diacide, l'acide phellogénique, dont le point de fusion ainsi que celui de son diester méthylique le font identifier avec l'acide nonadecandicarbonique :



Le rendement de la fusion potassique est quantitatif. L'existence d'un acétate, d'autre part, conduit à attribuer à l'acide phellonique la structure :



ce qui en fait l'acide α -oxy béhénique. Il y a lieu de remarquer cependant que la fusion potassique des acides linéaires α -oxy ne conduit pas en général à des diacides. Les acides α -oxystéarique et α -oxyarachidique donnent en effet par ce traitement des monoacides avec un atome de carbone de moins.

Acide phellogénique. — C'est l'acide nonadecanedicarbonique obtenu dans la fusion potassique de l'acide phellonique. On le trouve dans les produits de saponification de la subérine, il fond à 124° et entre pour 0,3 0/0 dans la constitution du liège.

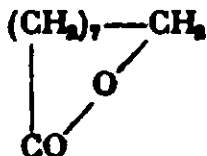
Acide phloïonique. — Déjà isolé plus ou moins pur par divers auteurs, il a été obtenu par Zetsché et Dahler avec un rendement de 0,4 0/0. Après de nombreuses purifications, il fond à 124°. Il est soluble dans l'eau. Sa formule brute est $C_{18}H_{34}O_4$. C'est un diacide dialcool. Oxydé par le tétracétate de plomb, il fournit, avec un rendement de 82 0/0, l'acide nonanalique :



ce qui fixe la constitution de l'acide phloïonique, qui est ainsi l'octadécane-diol-9.10-diacide :



Acide phloïonolique. — Obtenu avec un rendement de 0,5 0/0, il fond pur à 104°. Sa formule brute est $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_8$. C'est un mono-acide possédant trois fonctions alcool. Par oxydation au tétracétate de plomb, il fournit l'acide nonanalique et un oxyaldéhyde en C_9 . L'oxydation argentique de ce dernier fournit un sirop d'où l'on a pu extraire quelques cristaux fondant à 58-60°, que les auteurs estiment être probablement la lactone de l'acide ω -oxypélargonique (F: 61°):



d'où la constitution probable de l'acide phloïonolique:



qui en fait l'acide 9.10.18-trioxystéarique. Il est intéressant de remarquer que l'on trouve dans la gomme laque l'acide aleuritique qui est l'acide 9.10.16-trioxypalmitique.

Parmi les acides solubles dans l'eau il y a sans doute l'acide phloïonique dont il a été question, mais pour le reste on sait peu de choses sinon qu'ils sont hygroscopiques. Nous avons nous-mêmes constaté qu'il est possible de les classer en deux groupes, ceux dont les sels de soude sont solubles dans l'alcool et ceux dont les sels de soude sont insolubles. Les premiers correspondent à 8 0/0 du liège, ils paraissent plus simples que les seconds qui sont très sensibles à l'action des acides.

Si les acides de la subérine existaient dans le liège à l'état de glycérides, on devrait trouver la glycérine mélangée aux acides solubles dans l'eau. Kügler (2) avait cru pouvoir en affirmer l'existence mais Schmidt (7) a montré que les réactions utilisées par Kügler n'étaient pas spécifiques et il conclut à l'inexistence de glycérine dans la subérine.

La fraction ligno-cellulosique. — Nous avons une conscience très nette de la témérité de cette appellation. Car si certains auteurs ont parlé de la lignine du liège, ils n'ont apporté aucune preuve quant à la validité de cette dénomination. La nature de la cellulose du liège est aussi quelque peu incertaine. Kugler a donné le chiffre de 22 0/0 comme teneur en cellulose du liège, cela semble beaucoup trop élevé. Karrer, Peyer et Zéga (22) ont obtenu après traitement du liège par un solvant, par la potasse alcoolique et enfin par le bisulfite, un résidu de 8 0/0 soluble dans la liqueur de Schweizer et à partir duquel ils ont pu préparer ce qui semble être de l'acétyl cellulose. Par acétolyse il n'a pu être obtenu d'octoacétate de cellobiose cristallisé. Zetsché et Rosenthal ont repris la question et ont réussi à préparer de l'octoacétate de cellobiose cristallisé (F. 221-222°). Ils ont dosé la cellulose par divers moyens et leurs résultats conduit à admettre une teneur de 3 à 4 0/0.

Etats des divers constituants dans le liège naturel. — Étant donné ce qui précède, il peut paraître un peu ambitieux de vouloir, avec une connaissance aussi superficielle de la constitution des substances extraites du liège, résoudre le problème de leur état dans le liège naturel ainsi que leurs rapports entre elles. La question peut cependant paraître assez simple pour les céroïdes, qui extractibles par solvants, se présentent à nous sous leur état naturel. Mais il reste à savoir si les acides et les alcools qui accompagnent la cérine et la friedeline sont libres, combinés entre eux ou sous forme de glycérides. Nous n'avons que peu de données pour répondre à la question, car ainsi que nous l'avons dit, la présence de glycérine dans les céroïdes n'est pas absolument certaine.

Quant aux acides gras de la subérine, on ne peut songer à les considérer comme combinés à la glycérine. Deux hypothèses viennent à l'esprit : combinaison avec la cellulose ou polymérisation. La première a été combattue par Karrer, Peyer et Zéga (22) qui ont préparé des palmitates et des stéarates de cellulose et ne leur ont trouvé aucune des propriétés habituelles du liège. Cependant Zetsché a fait remarquer que la saponification de la subérine par l'ammoniaque fournit 10 0/0 de rendement en acides, tandis que si l'on opère avec la liqueur de Schweizer, on en obtient 85 0/0. Il nous paraît cependant qu'il y a trop peu de cellulose pour estérifier tous les acides. Une polymérisation semble donc plus probable. Celle-ci se produit d'ailleurs par simple chauffage des acides. L'insaturation n'est pas suffisante à expliquer ce phénomène; en effet, l'indice d'iode est, d'après Zetsché, de 58. On peut invoquer, au contraire, avec quelque vraisemblance une estérification réciproque des acides. Nous avons en effet trouvé que pour l'ensemble des acides insolubles dans l'eau il y avait une fonction acide pour 220 g environ et une fonction alcoolique pour 320 g. Par estérification il se formerait de longues chaînes insolubles, qui sous l'action des bases se scinderaient en leurs constituants. Tout ceci n'est encore que conjectural et demande des vérifications expérimentales. On peut néanmoins l'utiliser comme hypothèse de travail.

Extraction industrielle des acides gras du liège. — La rareté actuelle des acides gras permettait de penser qu'une extraction industrielle de ceux de la subérine pourrait être intéressante. Après des essais nombreux, nous nous sommes, avec M. Dupont, arrêtés à la technique suivante. Le liège est traité directement par la soude soit à 100°, soit à la température ordinaire. La durée du traitement est de trois heures dans le premier cas, de trois jours dans le second. La filtration des sels de soude étant impossible, on acidifie la masse totale pour libérer les acides. On filtre, on tamise et exprime l'eau aussi soigneusement que possible. On obtient ainsi un produit solide brun que nous appellerons le « tourteau » et une solution aqueuse également brune. Celle-ci contient des acides à raison de 20 0/0 du liège. Nous n'en avons qu'envisagé rapidement l'extraction et l'utilisation industrielles. Le tourteau, lui, est soumis à une extraction par un solvant

convenable, comme l'acétate d'éthyle. Après distillation du solvant on obtient une masse noirâtre d'aspect résinoïde, avec un rendement de 45 0/0 par rapport au liège. Cette masse peut, par dissolution sélective, être séparée en 2 sortes de constituants, l'un assez clair (19 0/0 du liège), d'aspect cireux, l'autre noir, d'aspect résinoïde (16 0/0 du liège).

Les caractéristiques de ces acides sont les suivantes :

	Fusion	Indice d'acide	Indice d'acétyle	Insaponifiable
Constituant clair.....	59-64°	250	155	8 à 10 0/0
Constituant foncé.....	55-58°	250	160	8 à 10 0/0

Usages des acides du liège. — La première utilisation de ces acides qui vient à l'esprit est la fabrication de savons. Ceux-ci ont un assez faible pouvoir moussant mais sont très détersifs. Ils ont l'inconvénient d'être fortement colorés. On peut également envisager l'emploi des acides gras du liège comme produit de remplacement des cires dans la confection des produits d'entretien. L'existence de fonctions alcooliques entraîne la possibilité de sulfoner. On obtient ainsi des acides solubles dans l'eau qui, soit à l'état libre soit sous forme de sels, sont des produits moussants et mouillants. Enfin par estérification de la fonction acide, par l'alcool éthylique, par exemple, on obtient des graisses à bas point de fusion qui semblent avoir un bon pouvoir lubrifiant.

La mise en route de cette industrie est actuellement à l'étude. Pour donner une idée de son importance possible, rappelons que la production mondiale de liège est certainement supérieure à 100.000 tonnes.

Conclusions. — Si les résultats acquis ces dernières années dans le domaine de la chimie du liège ont grandement accru nos connaissances, ils sont loin cependant d'avoir épuisé le sujet. Un bilan très optimiste indique en effet comme connu ou sensiblement connu 15,72 0/0 du liège se décomposant en :

Fraction	Constituants connus, par rapport au liège
Céroides	8,72 0/0
Subérine	9 0/0
Ligno-cellulose.....	8 0/0

En fait si l'on tient compte du fait que la « cellulose » de liège, la cérine et la friedeline ne sont que très imparfaitement connues, on arrive à 10 0/0 de constituants de nature chimique bien déterminées. La chimie du liège en est donc encore à son début. A l'intérêt purement scientifique qui nous pousse à l'approfondir viennent s'ajouter des raisons d'ordre industriel. Une connaissance exacte de la nature des céroides et de la subérine aurait pour conséquence un développement des usages de ces produits désormais accessibles à l'industrie. Nous avons l'intention d'en entreprendre l'étude concurremment avec celle de la lignine. Les deux questions étant liées par leur double aspect scientifique et industriel et par ceci que chacune d'elles fait partie du grand problème de la chimie de la paroi cellulaire végétale.

(1) CHEVREUL, *Ann. Chim.* 1807, **62**, 323; 1815. **96**, 141. — (2) KUGLER, *Diss. Strasbourg*, 1884 et *Archiv. D. Pharmazie*, 1884, **222**.

217. — (3) FLUCKIGER, *Arch. d. Pharmazie*, 1890, **233**, 690. — (4) BRAUTIGAM, *Pharmazie Centralhalle*, 1898, **33**, 38. — (5) THOMS, *Pharmazie Centralhalle*, 1898, **33**, 698. — (6) GILSON, *La cellule*, 1890, **6**, 87. — (6) GILSON, *La subérine et les cellules du liège diss.*, Strasbourg, 1890. — (7) SCHMIDT, *Monatshefte*, 1904, **25**, 277 et 302. — (8) SCURTI et TOMMASI, *Gazz. It.*, 1916, **46**, 159. — (9) ZEMPLEN, *Z. f. Physiol. Chemie*, 1913, **85**, 173. — (10) ZETSCHÉ et ROSENTHAL, *Helv. Chim. Acta*, 1927, **10**, 346. — (11) ZETSCHÉ, CHOLATNIKOV et SCHERZ, *Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 272. — (12) ZETSCHÉ et SONDEREGGER, *Helv. Chim. Acta*, t. **14**, p. 632. — (13) ZETSCHÉ et BÄHLER, *Helv. Chim. Acta*, t. **14**, p. 642, 846, 849 et 852. — (14) ZETSCHÉ et LUSCHER, *J. prakt. Chem.*, 1937, **150**, 68. — (15) ZETSCHÉ et WEBER, *J. prakt. Chem.*, 1937, **150**, 140. — (16) DRAKE et JACOBSEN, *J. Am. Chem. soc.*, 1935, p. 1570. — (17) DRAKE et SCHRAMMER, *J. Am. Chem. soc.*, 1935, p. 1854. — (18) DRAKE et CAMPBELL, *J. Am. Chem. soc.*, 1936, p. 1681. — (19) DRAKE et HASKIN, *J. Am. Chem. soc.*, 1936, p. 1684. — (20) DRAKE et WOLFE, *J. Am. Chem. soc.*, 1939, p. 3074. — (21) ISTRATI et OSTROGOVITCH, *C. R.*, 1899, **128**, 1581. — (22) KARRER, PEYER et ZEGA, *Helv. Chim. Acta*, t. **5**, p. 856.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JANVIER 1942

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès-Verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société : MM^{les} TCHOUEAR, BEZIER; MM. DEUX, NASSANY, LHOSTE, HUSSON, QUIQUEREZ, SEGUIN, TUOT.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société : MM. CHASTOT, GRANDMOUGIN, RETENAUER, VELAN, ZORAYAN, VESSEREAU, Ingénieurs chimistes à la Société Rhône-Poulenc, Saint-Fons (Rhône); M. LE CLERC, Ingénieur chimiste à la Société Rhône-Poulenc, Roussillon (Isère); M. RONY, Ingénieur chimiste à la Société Rhône-Poulenc, Le Péage-de-Roussillon; M. PLOMMET, Jacques, Ingénieur chimiste à la Société Rhône-Poulenc, 3, avenue Sainte-Marie, Saint-Mandé (Seine), présentés par MM. GRILLET et Bo.

Laboratoire de recherches GUERLARO, 22, rue de Bois-Colombes, à Bois-Colombes (Seine), présenté par MM. DELAËY et CHAMPETIER.

M. JACQUOT (Raymond), Directeur du laboratoire de Biochimie de la Nutrition, École Normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris (5^e), présenté par MM. P. UREAÏN et J. HOUGET.

M. Léonce BERT expose « Une nouvelle méthode générale de préparation synthétique des coumarines ».

Au moyen du dichloropropène-1.3 on fixe la chaîne $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CHCl}$ en ortho par rapport à un alcoxy d'éther oxyde phénolique, soit directement (L. Bert, *C. R.* 1941, **213**, 797), soit indirecte-

ment (L. Bert, C. R. 1925, **180**, 1504). On isomérisè l'éther oxyde phénolique *o*- ω -chlor. allylé obtenu en chlorure de styryle *o*-alcoxylé, puis on passe à l'aldéhyde et enfin à l'acide cinnamique *o*-alcoxylé (L. Bert, C. R. 1930, **191**, 332), que BrH désalcoxyle et déshydrate en coumarine correspondante.

L'*o*-bromoanisol donne ainsi la coumarine; l'éther diméthylque du résorcinol l'ombelliférone et l'herniarine; le triméthoxybenzène-1.2.4 l'esculétine.

M. LOMBARD apporte une « Contribution à l'étude des acides résiniques ».

Le mieux connu des acides résiniques est l'acide abiétique qui se présente comme le terme ultime de l'isomérisation que subissent la plupart des acides contenus dans les résines de conifères sous l'action des acides et du temps, cette isomérisation étant accélérée par la chaleur. Cet acide abiétique se transforme à son tour, par chauffage au-dessus de 200°, en « acides pyroabiétiques » dont un certain nombre ont été décrits; l'auteur montre que ces produits sont des mélanges contenant principalement de l'acide abiétique non transformé et un acide déhydro-abiétique, contenant une molécule d'hydrogène de moins que l'acide abiétique. Il indique un procédé de préparation de l'acide déhydroabiétique en déshydrogénant sélectivement l'acide abiétique par le soufre. Il a obtenu par l'oxydation permanganique et nitrique de ce produit l'acide benzène tricarbonique-1.2.4, d'où il conclut que cet acide possède un noyau aromatique. Ceci entraîne un certain nombre de propriétés intéressantes, en particulier l'obtention d'un dérivé sulfoné.

M. DUERISAY fait une communication sur « l'Action des acides gras sur les métaux » (2^e communication).

SÉANCE DU VENDREDI 18 FÉVRIER 1942.

Présidence de M. L. HACKSPILL, Vice-Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société : MM. CHASSOT, GRANDMOUGIN, RETENAUER, VELAN, ZORAYAN, VESSEREAU, LE CLERC, RONY, PLOMMET, JACQUOT, le LABORATOIRE DE RECHERCHES GUERLAGE.

Est présenté pour être nommé Membre : LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES, 5, rue Paul-Bert, Bordeaux (Gironde), présenté par MM. QUELET et PATY.

M. AMIEL expose une « Nouvelle théorie cinétique de l'autoxydation de certains hydrocarbures éthyléniques ».

M. J. AMIEL établit d'abord que ces réactions en phase liquide

sont indiscutablement des « réactions en chaînes » et précise la signification de ce terme.

Il a déjà indiqué qu'il s'agissait dans ce cas de chaînes ramifiées « dégénérées », c'est-à-dire caractérisées par une très grande durée de vie de certains produits intermédiaires. Il rappelle les caractères expérimentaux de ces réactions. Il donne une interprétation graphique simple de la forme des courbes qui représentent les variations de la vitesse de réaction en fonction de la pression d'oxygène au-dessus du liquide. Il examine la discussion mathématique de ce problème.

M. C. SANNIÉ communique « *Sur une méthode simple de synthèse des 2.5-dicétopipérazines (Anhydrides des acides α -aminés)* ».

L'auteur a mis au point une méthode de synthèse des anhydrides d'acides α -aminés, consistant à chauffer les acides aminés au sein du glycol anhydre, à sa température d'ébullition. La cyclisation, tout au moins pour les acides aminés de la série aliphatique, seuls étudiés ici, est très rapide, et l'on obtient ainsi à volonté les anhydrides simples ou mixtes, suivant que l'on part d'un seul acide aminé ou d'un mélange de deux acides. Les acides aminés à carbone quaternaire, tels que l'acide α -aminoisobutyrique, ne se cyclisent pas dans ces conditions.

Le principal avantage de la méthode proposée, par rapport aux méthodes antérieures et en particulier à celle de Maillard, réside dans la facilité avec laquelle on peut cristalliser l'anhydride dans le glycol, et se débarrasser complètement de ce dernier par distillation dans le vide. Cette méthode apparaît ainsi très pratique et constitue un procédé de préparation commode et tout à fait général des 2.5-dicétopipérazines. Les rendements sont satisfaisants, et compris entre 45 et 85 0/0.

SÉANCE DU VENDREDI 27 FÉVRIER 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé membre de la Société : LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

M. CHÈNE (Marcel), chef de travaux de chimie à l'Université de Grenoble, École française de papeterie, avenue Félix-Viallet, Grenoble (Isère), présenté par MM. DUPONT et ANDRIEUX.

M. BARRIÈRE (Jacques-Étienne), ancien élève de l'École Polytechnique, 61, avenue de Saxe, Paris (7^e), présenté par MM. FOURNEAU et TREFOUËL.

M. PETIT, ingénieur-chimiste I. C. P., chef du Laboratoire de

recherches de Chimie organique des Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville; M. JOLY, ingénieur-chimiste I. C. N., Docteur ès sciences, Laboratoire de Recherches de Chimie organique des Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville; M^{lle} ROUSSEAU, ingénieur-chimiste I. C. P., Laboratoire de Chimie organique des Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville, présentés par MM. PENAU et VELLUZ.

M. MOREAU (Léon), Docteur ès sciences, sous-directeur du Laboratoire central des Traitements chimiques, 15, rue Georges-Urbain, à Vitry (Seine), présenté par MM. G. CHAUDRON et G. DUPONT.

M. ROBERTY (Jacques), Ingénieur-chimiste I. C. P., 52, rue Notre-Dame-de-Nazareth, Paris, présenté par MM. WILLEMART et G. CHAMPETIER.

M. BOURLAND (Émile), Ingénieur-Chimiste, 8, rue Abbé-Langevin, Falaise (Calvados), présenté par MM. PASCAL et VAVON.

La Société a reçu la thèse de doctorat ès sciences de M. M. CRÊNE « *Recherches sur la préparation des phosphures métalliques par électrolyse ignée* », Grenoble, 1941.

Le pli cacheté suivant a été déposé: le 17 février 1942, par M. AUSTERWEIL (n° 838).

M. PIGANOL, dans une très brillante conférence intitulée « *Nouveaux composés industriels à liaison acétylénique* », expose les méthodes, les perspectives et les résultats relatifs à ces corps. Cet exposé, riche en aperçus nouveaux, fut longuement applaudi par l'auditoire. Il sera publié au *Bulletin*.

L'acétylène fut longtemps le seul composé acétylénique dont l'industrie ait utilisé les aptitudes réactionnelles remarquables. La découverte de nouveaux modes de condensation de l'acétylène, conservant la triple liaison, permet de préparer industriellement des corps complexes, tels que les alcools acétyléniques, les amines acétyléniques et surtout les énynes, dont les dérivés d'addition ou de substitution présentent un intérêt pratique considérable.

L'objet de cette conférence est de préciser les méthodes d'obtention de ces corps, d'indiquer leurs principales réactions, et de donner une physionomie d'ensemble du développement récent de cette industrie. Les caoutchoucs et les matières plastiques synthétiques nouvelles ainsi obtenues seront étudiés ainsi qu'une gamme de produits moussants dont l'importance s'est accrue du fait de la pénurie actuelle en matières grasses.

Il sera fait état, au cours de cet exposé, de certaines expériences personnelles en cours, relatives à la polymérisation et à l'isomérisation de ces substances ainsi qu'à la condensation de leurs dérivés α -bromés avec les phénates alcalins.

SÉANCE DU VENDREDI 13 MARS 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société : MM. CHÊNE, BARRIÈRE, PETIT, JOLY, MOREAU, ROBERTY, BOURLAND, M^{lle} ROUSSEAU.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

M. GODEAU (André), Docteur en pharmacie, Directeur des Laboratoires A. Bailly, 15, rue de Rome, Paris (9^e), présenté par M^{lle} RÉGNIER et M. DELABY.

MM. RACINE (J.), CUISSARD (M.), HILLAIREAUD (R.), Ingénieurs chimistes, chefs de service aux Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, Romainville (Seine), présentés par MM. PENAU et VELLUZ.

M. BRUSSET (Henry), Préparateur à la Sorbonne, 20, rue Gérardot, Paris (9^e), présentés par MM. P. PASCAL et G. DUPONT.

Nous avons appris avec regret le décès, dans sa 81^e année, de M. Eugène CHOAY, membre de la Société depuis 1889.

Contemporain de A. Béhal, il travailla à ses côtés de 1889 à 1894 et une vingtaine de mémoires parus dans notre Bulletin attestent cette collaboration. Deux sujets les ont principalement préoccupés. D'une part, les phénols et leurs éthers, recherches entreprises dans le but de déterminer la composition des créosotes de chêne et de hêtre; elles eurent une grande influence sur l'industrie correspondante et depuis lors, le galacol a été vendu cristallisé à l'état de pureté. D'autre part, ces auteurs ont étudié maints dérivés du chloral : les chloralimides *cis* et *trans*, leurs déhydrodérivés, le chloral-antipyrine ou hypnal, etc...; ces travaux viennent à la suite de ceux de Ch. Friedel sur les hexachlorobenzènes pour tenter d'établir des relations entre la forme cristalline et la constitution chimique.

L'orientation d'Eugène CHOAY prend ensuite une toute autre voie. Il fut un des pionniers de l'Opothérapie. A l'instigation de Gilbert et de Carnot, il entreprit l'étude pharmacologique des produits de cette industrie et un peu plus tard il réunit ses nombreux résultats en une thèse qui fut sanctionnée par l'attribution du diplôme de Docteur en pharmacie. Avec ses deux fils, André et Maurice CHOAY, il développa cette branche importante de notre industrie pharmaceutique et, en dépit de son âge, il participa jusqu'à son dernier jour aux travaux de ses importants laboratoires.

A M^{me} E. CHOAY et sa famille, à nos collègues A. et M. CHOAY, la Société Chimique présente l'expression de ses condoléances attristées.

M. le PRÉSIDENT fait part du décès de M. Martin BALTEGAY, Directeur de l'École de Chimie de Mulhouse. Une notice sera lue à la prochaine séance par M. DENIVELLE.

M. Ch. PRÉVOST fait un exposé « sur une confirmation de la légitimité de la notion d'empêchement stérique et sur sa séparation quantitative d'avec l'effet de polarité ».

On admet qu'une constante de vitesse de réaction K est le produit de 3 facteurs :

$$K = C.M.\frac{1}{S}$$

C est une constante qui caractérise le genre de réaction envisagée (hydrolyse, amination, éthylation, etc...). M représente la *mobilité*, c'est-à-dire la facilité d'ionisation de la liaison à rompre : S est l'empêchement stérique. C et M ne sont pas indépendants ; mais M est indépendant de C et de S .

Il s'ensuit que si on compare les vitesses de réaction de deux corps à même fonction a et b , sur un même réactif, le rapport de ces vitesses ne dépend que de M et de S :

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{M_a}{M_b} \times \frac{S_b}{S_a}$$

En particulier : si $M_1 = M_2$, on a : $\frac{K_a}{K_b} = \frac{S_b}{S_a}$

Nous faisons l'hypothèse, justifiée par des raisonnements ioniques, que c'est le cas pour deux mésomères synioniques :



D'autre part la constitution stérique des corps saturés correspondants



est suffisamment voisine de celle des éthyléniques pour que l'on ait :

$$\frac{S_I}{S_{II}} \approx \frac{S_{I'}}{S_{II'}}$$

Il en résulte que le rapport des vitesses relatives mesure le rapport des mobilités :

$$\frac{K_{I'}}{K_{II'}} : \frac{K_I}{K_{II}} \approx \frac{M_{II'}}{M_I} \approx \text{Cte}$$

Cette proposition a été vérifiée dans 6 réactions différentes ; le rapport $\frac{K_{I'}}{K_{II'}} : \frac{K_I}{K_{II}}$ a varié entre 4,4 et 6,1, bien que les valeurs absolues des vitesses soient très différentes.

M. A. TCHAKIRIAN communique « Sur la constitution des acides mannilo-germanique, zirconique et ferrique ».

Société Chimique de France. — (Montpellier.)**SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1941.**

La séance est ouverte à 17 heures par M. CANALS, Président.

L'assemblée élit le bureau suivant :

Président : MM. VIELES.

Vice-Président : BÉNÉZECH.

Vice-Président : DOLIQUE.

Secrétaire : PEYROT.

Secrétaire adjoint : JANSSENS.

SÉANCE DU 21 DÉCEMBRE 1941.

Dosage de la caféine dans le café torréfié et dans les mélanges de café et de succédanés de café.

Après avoir exposé et classé succinctement les principales méthodes utilisées pour le dosage de la caféine dans les tissus végétaux, J. DELGA indique la technique qu'il a mise au point pour doser cet alcaloïde dans les cafés torréfiés et les mélanges de café et de succédanés de café. Elle consiste en :

1° Extraction de la caféine par l'eau bouillante;

2° Défécation du liquide provenant de l'épuisement d'abord par le sous-acétate de plomb (selon G. Bertrand) puis, après élimination du plomb, par le permanganate de potassium et décomposition de l'excès de ce dernier par l'eau oxygénée acétique (selon Lendrich et Nottbohm);

3° Épuisement par le chloroforme du liquide limpide et incolore ainsi obtenu. Le résidu provenant de l'évaporation de ce solvant est constitué par de la caféine pure (P. F.=234). Celle-ci est déterminée par pesée ou par dosage d'azote suivant la quantité obtenue.

Si les succédanés introduits dans le mélange contiennent des coques de cacao une élimination de la théobromine est faite au moyen du benzène.

Cette méthode ne nécessitant pas l'emploi de solvants organiques pour l'extraction de la caféine est d'exécution rapide. Elle donne sensiblement les mêmes résultats que la méthode de S. Gobert (*Ann. Fals. et fraudes*, 1936).

Distillation des solutions aqueuses d'ammoniaque.

MM. JAULMES et TEXIER étudient la distillation des solutions aqueuses diluées d'ammoniaque, les indications bibliographiques étant peu précises. La méthode de mesure utilisée a déjà été décrite par l'un d'eux (*Journ. Chim. Phys.*, 1932, **29**, 403, 417). Cette méthode met à l'abri de toute cause d'erreur provenant de la condensation partielle de la vapeur :

Concentrations en milli-

moles par kg.	5600	8500	2100	1025	575	65	10	1,5	0,9
Constante de volatilité.	8,0	9,2	10,7	11,5	12,1	13,3	12,4	11,0	10,6

Ces résultats se raccordent bien avec les mesures effectuées sur les solutions concentrées par différents auteurs (cf. PASCAL, *Traité Chim. minérale*, tome III, p. 68).

La constante de volatilité passe donc par un maximum voisin de la décinormalité, ce qui s'explique par l'ionisation de l'ammoniaque pour les solutions diluées.

La distillation de l'ammoniaque sur la soude ou sur un sel ammoniacal élève la constante de volatilité des solutions très diluées à environ 13,5.

Les auteurs poursuivent leur travail en vue d'étudier l'ionisation de l'ammoniaque et l'influence des substances dissoutes sur la volatilité de l'ammoniaque.

Efficacité des principales colonnes de laboratoire.

MM. JAULMES et RIVEMALE rapportent le résultat d'une étude des principales colonnes rectificatrices effectuées suivant le principe de l'un d'eux (*Bull.*, 1932, 51, 590, et *Chim. et Ind.*, 1935, 33, 1045 et 1324). Ils ont mesuré l'efficacité spécifique (hauteur occupée par un plateau théorique), la porosité (vitesse maxima de distillation avec reflux presque égal à 100 0/0 sans engorgement) et le volume liquide retenu par plateau théorique des colonnes de Charles, Dupont, Podbielniak, Crismer, Desseigne, Vigreux et de nombreuses variantes établies suivant ces types, ainsi que les colonnes à matériel de remplissage : spirales Moritz, petits anneaux.

Résultats pour les quatre meilleurs modèles :

	Podbielniak modifiée et inclinée de 12° sur l'horizontale	Charles (original)	Dupont légèrement modifiée	Anneaux de Roschig (4 mm/4 mm)
Efficacité spécif. hauteur en cm...	5,7	5,8	9,3	11,9
Liquide retenu par plateau en cm³...	1,5	7,8	6	8,1
Vitesse maxima en cm³/m.....	6	9,8	12	12,3

Entonnoir à filtration rapide pour le dosage des sucres par le procédé G. Bertrand.

M. JAULMES présente un entonnoir à plaque persillée, constituée par 19 fragments de tubes accolés les uns aux autres par fusion incomplète, facile à construire et qui permet l'établissement d'un filtre d'amiante efficace et rapide-facilitant en particulier le dosage des sucres par le procédé de G. Bertrand.

Société Chimique de France. — (Clermont.)

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1941.

Sur la théorie du dosage de l'alumine; par M. A. TRAVERS.

Toutes les méthodes décrites pour le dosage de l'alumine à

partir des sels d'aluminium se ramènent à la précipitation de cet hydroxyde en milieu *neutre* (p_{H} voisin de 7, facilement mesurable avec des papiers de tournesol *très* sensibles).

Nous nous proposons de montrer que la vraie raison de cette technique est d'amener l'alumine, hydroxyde amphotère, à son minimum de solubilité, qui correspond à son point isoélectrique, voisin de 7.

L'un des moyens décrits pour rendre complète l'hydrolyse du sel d'aluminium est de détruire l'acidité formée par addition du mélange iodeure + iodate en proportion théorique ($5\text{IK} + \text{IO}_3\text{K}$), neutralisant $3\text{SO}_4\text{H}_2$ par exemple. L'expérience montre que le p_{H} obtenu après ce traitement est de l'ordre de 4,2. Dans ces conditions, *l'hydrolyse est totale et cependant l'alumine ne précipite pas, et reste à l'état colloïdal.*

A l'aide d'un courant prolongé d'azote barbotant dans la solution, chassons l'iode libéré : on obtient une liqueur transparente, stable même au bout de plusieurs mois. Aucun des réactifs de précipitation, employés en chimie colloïdale, — les sels ammoniacaux en particulier, — n'entraîne la floculation du « sol » d'alumine même si on les emploie à dose massive. Il est possible qu'on ait affaire à des « sols » très fins (*) comparables aux sols de protéines. Nous n'avons pas essayé l'action des solvants déshydratants.

Pour précipiter l'alumine, nous n'avons trouvé que deux méthodes :

1° L'addition de bases, amenant le p_{H} de la solution au voisinage de 7 ;

2° L'évaporation à sec.

La précipitation quantitative de l'alumine en milieu neutre peut s'interpréter par la propriété des colloïdes amphotères au voisinage de leur point isoélectrique, de présenter en particulier un *minimum de solubilité*. On sait en effet que l'alumine commence à précipiter à partir de $p_{\text{H}} > 4$ (Britton) jusqu'à $p_{\text{H}} = 7$ à 8, son signe est alors positif, tandis qu'elle recommence à se dissoudre à partir de p_{H} voisin de 8, la dissolution redevenant totale pour $p_{\text{H}} = 11,6$. Elle a changé de signe au voisinage de la neutralité.

L'insolubilisation du sol d'alumine par évaporation à sec rappelle celle de la silice, à la différence près qu'on opère dans le premier cas en milieu très faiblement acide. *Les deux « sols » dilués, silice et alumine (*) résistent à l'action floculante des sels, même employés à dose massive.*

La littérature concernant la coagulation des « sels » est muette sur le cas cependant classique des « sols » de silice. Nous venons de montrer que dans certaines conditions, on peut obtenir des « sols » analogues d'alumine.

La stabilité de ces deux sols ne proviendrait-elle pas de la structure des particules dispersées ?

Les mesures *expérimentales* des chaleurs comparées d'humectation du gel de silice actif, par l'eau d'une part, et par divers

(*) L'observation à l'ultramicroscope ne donne rien.

(*) Il s'agit de concentrations correspondant à des dosages ($< 1\text{ g}/0$).

solvants organiques d'autre part (alcool, benzène...) peuvent s'interpréter *par le calcul*, en admettant que la surface libre des particules de silice est constituée par un film d'eau. On peut penser qu'il en est de même de celles d'alumine dont le pouvoir absorbant pour l'eau est également très grand.

De cette hypothèse, le frottement des particules sur l'eau correspondrait à un *frottement eau sur eau*; il n'existerait pas de différence de potentiel électrocinétique, et, par suite, l'introduction d'électrolytes n'entraînerait aucune modification électrique de la couche de contact. On expliquerait ainsi l'action nulle des sels sur la floculation.

Dans cette hypothèse la charge des particules serait très faible (*); en fait, on n'a pu obtenir de sols négatifs de silice qu'en milieu nettement alcalin ou acide (ClH N/10), et on n'obtient des sols positifs qu'en milieu plus *fortement* acide (ClH N/2).

Sur le vieillissement des hydrogels d'alumine et de fer;
par MM. A. TRAVERS et P. HUSSON.

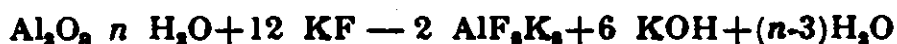
De nombreux auteurs ont constaté que l'hydrogel d'oxyde ferrique changeait de propriétés au cours du temps, même à froid et au sein de l'eau.

Sa couleur fonce, son activité catalytique sur la décomposition de l'eau oxygénée décroît sa solubilité dans NO_2H très dilué (d. 1, 1) dans les acides organiques (acétique, citrique, etc...) décroît...

Nous avons réussi à mettre en évidence une pareille évolution dans le cas de l'hydrogel d'alumine, précipité à froid.

Les méthodes employées dans le cas de l'hydrogel de fer sont inopérantes; en effet, les acides très faibles dissolvent le gel même âgé de plusieurs semaines. Il faut que l'évolution ait atteint le stade cristallisé, $\text{Al}(\text{OH})_3$, pour que les acides dilués (ClH N/10 par exemple) soient pratiquement sans action. L'un de nous a utilisé cette dernière propriété dans l'analyse immédiate du ciment fondu *après prise*.

Pour étudier l'évolution du gel d'alumine, nous avons repris la réaction signalée déjà par l'un de nous (1), réaction de la solution *concentrée et neutre* de KF:



en la rendant complète de gauche à droite, ce qui est possible pour un gel *frais*, non vieilli.

Si on neutralise la potasse formée au fur et à mesure, la réaction dans le sens 1 devient complète malgré la très faible solubilité de l'alumine hydratée. Nous avons, dans ce but, essayé plusieurs méthodes:

1° Fixation de l'alcali libéré par une solution *titrée* de bisulfite

(*) D'après Hardy, le « sol » de silice, soigneusement lavé, serait isoélectrique (*Z. Phys. Chem.*, 1900, **88**, 385).

(1) A. TRAVERS, *C. R.*, 1927, **185**, 893.

de soude. Il se forme du sulfite neutre (virage au bleu de bromothymol ($p_{\text{H}} \approx 10$);

2° Emploi d'une solution, titre de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$; il se forme PO_4HNa , virage à la phtaleine, $p_{\text{H}} \approx 9$);

3° Neutralisation par acide dilué (N/10) en présence de tournesol ($p_{\text{H}} \approx 7$).

C'est cette dernière méthode qui permet de *doser* un gel *frais* d'alumine, précipité à *froid*.

Au contraire, un gel maintenu à l'ébullition pendant une dizaine de minutes ne réagit plus que très incomplètement: il a vieilli et donné vraisemblablement un produit de condensation.

Avec l'hydroxyde microcristallin, $\text{Al}(\text{OH})_3$, obtenu par hydrolyse d'un aluminat, la réaction est pratiquement nulle: par addition d'une solution concentrée et neutre de KF, on a une coloration faible de la phtaleine; la réaction est seulement *qualitative*; on ne peut songer à la faire à chaud, car KF s'hydrolyserait.

La même réaction s'applique aux gels frais d'hydrolyse ferrique, la cryolithe ferrique se comportant comme AlF_3K_3 , mais en raison de la coloration du gel, le titrage est peu précis.

Il est intéressant de rappeler que dans les mêmes conditions, les gels de silice, zircone, acide titanique, etc..., c'est-à-dire des bioxydes de la 4^e famille, sont sans action sur KF. Au contraire les fluosels, SiF_3K_3 , TiF_3K_3 ,..., sont entièrement décomposés par les alcalis. Ces derniers complexes sont beaucoup moins stables que les cryolithes: en particulier, la cryolithe AlF_3Na_3 est encore stable entre 1000° et 1100°, alors que SiF_3Na_3 se décompose aux environs de 700°. Il ne faut donc pas s'étonner que la réaction de décomposition des cryolithes par la potasse, soit *réversible*.

Etude de la neutralisation progressive du gel de silice,

par MM. A. TRAVERS et B. BARBIN.

Cette étude fait partie d'un ensemble concernant les propriétés de quelques acides *insolubles*.

Nous avons essayé de construire, point par point la courbe de neutralisation (p_{H} , cm³ de NaOH) d'un gel de silice très fin et calibré, obtenu par la technique de Holmes.

Ce gel en suspension dans l'eau, et maintenu en état d'agitation, était traité, progressivement par une solution diluée de soude caustique (N/10). On mesurait après chaque addition, en fonction du temps, le p_{H} , la conductivité. Dans une autre série d'expériences, on recherchait d'autre part la silice en *solution vraie*, en utilisant la réaction colorée de l'acide silicomolybdique.

Les résultats obtenus ont été les suivants:

1° Il est possible de construire une courbe de neutralisation, comme dans le cas des acides solubles;

2° Cette courbe coïncide, aux erreurs d'expérience près, avec la courbe de neutralisation du silicate de soude pur ($\text{SiO}_2\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) par ClH dilué;

3° Toutes deux mettent en évidence une discontinuité nette pour la formation du bisilicate, SiO_2HNa ;

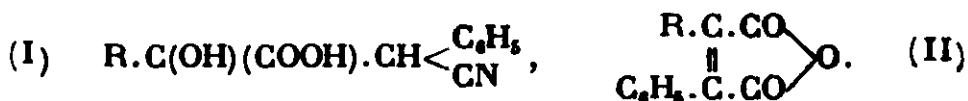
4° *La formation du silicate n'est pas instantanée.* La disparition de la soude versée est cependant accusée par une variation pratiquement immédiate du p_{H} et de la conductivité. Tout se passe comme si on avait d'abord le phénomène classique d'adsorption de la soude par le gel : réaction d'addition, suivi de la double décomposition, avec formation de sel et d'eau.



Dans un récent article, G. Austerweil (*) explique d'une façon analogue le mécanisme de la réaction d'échange des permutites : il y aurait d'abord adsorption par l'échangeur solide, puis réaction chimique avec une vitesse différente de la vitesse d'adsorption. Ceci concilierait les deux points de vue : adsorption et réaction chimique ordinaire.

Sur la condensation de l'acide phénylglyoxylique avec le cyanure de benzyle; par MM. P. CORDIER et J. MOREAU.

M. CORDIER rappelle qu'il a montré que les acides α -cétoniques aromatiques tels que les acides benzyl- et phényl-pyruviques sont susceptibles de se condenser aisément en milieu alcalin et hydroalcoolique avec le cyanure de benzyle en donnant naissance aux mononitriles acides alcools de constitution (I)



ces composés étant facilement transformés sous l'action de l'acide chlorhydrique en anhydrides maléiques disubstitués de structure (II)

L'auteur a étudié avec M. J. MOREAU le comportement du premier acide α -cétonique aromatique, c'est-à-dire de l'acide phénylglyoxylique vis-à-vis du cyanure de benzyle.

a) La condensation de ce dernier acide en milieu alcalin (CO_2K_2 , NaOH , KOH) s'effectue avec des rendements très faibles et donne naissance, comme dans le cas des acides benzyl- et phényl-pyruviques au mononitrile acide alcool $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(OH)(COOH)-CH(C}_6\text{H}_5\text{)CN}$ (I), facilement transformé en milieu chlorhydrique en anhydride diphénylmaléique;

b) Le remplacement de l'agent alcalin minéral par la pipéridine améliore le rendement en milieu hydro-alcoolique, mais celui-ci est toujours peu élevé.

La réaction s'effectue par contre dans de bonnes conditions sans solvant par condensation d'un mélange équimoléculaire d'acide phénylglyoxylique et de cyanure de benzyle en présence de deux molécules de pipéridine; le sel de pipéridine étant peu soluble précipite au fur et à mesure de sa formation.

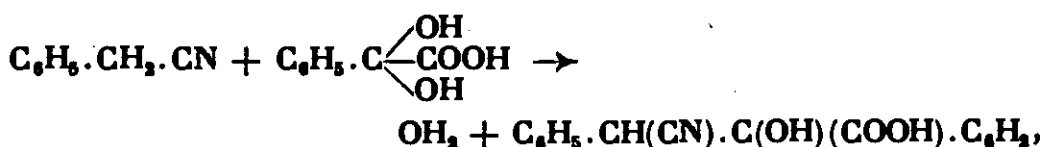
L'isolement du sel permet l'obtention aisée de l'acide correspon-

(*) *Bull. Soc. Ch.*, 5^e série, 8, 546.

dant qui est identique au nitrile acide alcool (1) obtenu en milieu hydroalcoolique et sous l'action des alcalis minéraux. Le rendement en produit pour est de 40 0/0. Ce corps présente les mêmes particularités que les nitriles alcools dérivés des acides benzyl- et phényl-pyruviques et donne naissance par hydrolyse en milieu chlorhydrique à l'anhydride diphénylmaléique.

Cette méthode, par les rendements obtenus, constitue une bonne préparation du mono-nitrile diphényloxysuccinique et de l'anhydride diphénylmaléique, corps bien connu.

Étant donné la structure particulière de l'acide phénylglyoxylique, incapable de prendre comme les acides benzyl- et phénylpyruviques une forme énolique sous l'influence du réactif condensant, l'auteur tire de ce travail la conclusion que l'acide phénylglyoxylique pourrait réagir avec le cyanure de benzyle sous la forme d'hydrate de cétone selon le schéma :



hypothèse déjà admise par certains auteurs et en particulier par M. Gault pour le cas particulier de la condensation de l'aldéhyde formique avec les composés à H mobile.

Etude spectrographique d'un exemple de chimiluminescence.

M. P. GROH, rappelant les expériences de chimiluminescence par la réaction



réalisées devant la Société Chimique (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 12), expose de nouvelles études faites en collaboration avec M. A. KIRRMANN. Le dispositif expérimental a été modifié de façon à prolonger la durée du phénomène et à permettre la projection de la lumière sur la fente d'un spectrographe. On obtient ainsi un spectre à deux bandes, l'une assez large, de 610 à 650 mμ environ, l'autre moins intense et plus étroite, avec un maximum vers 578 mμ.

Ce spectre est indépendant de la nature de l'alcali (soude ou potasse) et ne varie pas quand on change la nature de l'halogène. Le brome donne, en effet, un spectre plus faible, mais comportant les mêmes bandes. Ces observations mènent les auteurs à l'interprétation suivante des faits : l'eau oxygénée forme, par action sur l'ion hypochlorite ou hypobromite, une molécule d'oxygène activé, dont la désactivation entraîne l'émission de lumière. Le bilan énergétique montre qu'une seule molécule d'oxygène ne suffit pas, du moins dans le cas du brome, pour la production d'un quantum lumineux. On est donc obligé d'admettre que l'émission fait suite à un choc entre deux molécules activées.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 56. — Action de l'acide sulfurique sur les mélanges de soufre et de chlorates; par F. TARADOIRE. — (24.10.41).

Étude des inflammations se produisant en traitant par l'acide concentré ou dilué les mélanges de soufre et de chlorates de potassium, de baryum et de plomb. L'absence d'inflammation par l'acide concentré, en présence du chlorate de potassium, a fait l'objet d'un examen particulier, ayant permis de préciser le rôle de l'eau et celui des matières organiques. L'allumage de ces compositions résulte à la fois, de l'action des produits de décomposition du ClO_2 et de l'échauffement brusque, sur la partie du mélange ne se trouvant pas mouillée par l'acide.

Tous les mélanges renfermant du soufre et un chlorate peuvent s'enflammer lorsqu'ils sont mis en présence d'acide sulfurique concentré ou dilué. Il en est de même pour ceux contenant du soufre et un bromate; par contre, cet acide, même concentré, ne provoque pas l'inflammation de ceux renfermant un iodate. Les divers auteurs ayant traité cette question, n'ont examiné que le cas des chlorates et ont attribué ces inflammations au bioxyde de chlore (1). Cependant Moissan (2) sans nier le rôle de ce composé, a suggéré que le phénomène pouvait être dû, en partie, à l'échauffement brusque de la masse.

En recherchant les conditions dans lesquelles ces mélanges peuvent s'enflammer, nous avons reconnu que l'hypothèse émise par Moissan était la plus satisfaisante. De plus, nous avons pu préciser le rôle des matières organiques, leur action se confondant en partie avec celle de l'eau. Dans cet exposé, nous nous bornerons à l'examen de l'effet exercé par l'acide sulfurique sur les trois mélanges dont l'action du bioxyde de chlore a été exposée dans la note précédente.

Les chlorates de K, Ba et Pb ainsi que le soufre utilisés, étaient les produits employés antérieurement et dans les mêmes proportions. L'acide pur utilisé, renfermait 94,9 0/0 SO_3H_2 et il a servi à la préparation de toute une série de solutions diluées contenant de 87 à 0,5 0/0 d'acide.

Dans tous les essais nous avons suivi le même mode opératoire; après introduction du mélange pesé dans des tubes de 15×150 mm on faisait couler le long des parois une goutte de solution acide et le liquide atteignant le mélange, produisait après une durée de contact variable, une réaction plus ou moins vive ou une inflammation. Comme dans l'étude de l'action du bioxyde de chlore sur ces mélanges et pour les mêmes raisons, les poids mis en œuvre ont été faibles (0,5 g au maximum) mais comme nous le verrons, ces quantités ont été reconnues suffisantes.

Résultats obtenus.

Avant de les exposer en détail, il est nécessaire d'indiquer les remarques générales qu'ils ont permis de faire:

1° Pour qu'une inflammation se produise, il faut un excès de mélange par rapport à l'acide, de manière à ce que ce dernier n'imbibé pas toute la masse; dans le cas contraire, il y a réaction sans inflammation.

2° Une seule goutte d'acide suffit pour enflammer une quantité illimitée de mélange; la réaction amorcée dans la zone mouillée par le liquide étant capable d'entraîner ensuite la combustion de l'ensemble.

3° L'inflammation des mélanges peut se produire avec des solutions acides diluées et il existe pour chacun, une concentration limite C au dessous de laquelle aucune inflammation n'a lieu, même par contact prolongé. En traitant l'un de ces mélanges par des solutions acides de concentrations décroissantes, on constate que le temps nécessaire pour atteindre l'allumage augmente avec la dilution. On arrive ainsi à une concentration C exprimée en SO_4H_2 0/0, dépendant de la température et de la nature du métal lié à l'ion ClO_2^- , au dessous de laquelle il n'y a plus d'inflammation. Cette limite a été jugée atteinte lorsque 0,5 g du mélange considéré, mis en présence d'une seule goutte de solution acide, n'ont pas pris feu après 24 heures de contact à 22°. Les valeurs trouvées pour cette concentration C ayant été obtenues par une série de tâtonnements, ne représentent que l'ordre de grandeur de la limite, dans les conditions où l'on a opéré.

$\text{S} + \text{ClO}_2\text{K}$. — Contrairement aux autres mélanges, l'acide sulfurique concentré (à 94,9 0/0) ne l'enflamme pas. Mais si l'acide est dilué, même légèrement, l'inflammation se produit et la concentration limite C a été trouvée égale à 47 0/0.

Dès le contact avec l'acide concentré, on peut observer la formation d'une coloration rouge foncée dont la destruction rapide entraîne une vive réaction s'accompagnant de décrépitations et de projections, par suite de la décomposition explosive du ClO_2 . Il reste une masse fortement acide, encore combustible et pouvant s'enflammer par action de l'eau, ce qui explique l'activité des solutions acides diluées.

Pour mettre ce rôle de l'eau en évidence, nous avons essayé d'ajouter au mélange des matières susceptibles d'en produire ou d'en céder, au cours de la réaction. L'addition d'une quantité minime de lactose ou de saccharose a dû être abandonnée, car ces corps mélangés avec du ClO_2K , s'enflamment seuls, en l'absence de soufre, sous l'action de l'acide concentré. Après quelques essais préliminaires, nous avons choisi l'acide oxalique, produit ne s'enflammant pas par SO_4H_2 en présence de chlorate. Cet acide étant oxydé par le bioxyde de chlore en $\text{CO}_2 + \text{OH}_2$, nous avons préparé des mélanges ternaires $\text{S} + \text{ClO}_2\text{K} + \text{COOH.COOH}$, en contenant 5 et 10 0/0. Traités par l'acide concentré, le mélange à 10 0/0 n'a donné que quelques inflammations (excès d'acide oxalique) tandis qu'avec celui à 5 0/0, tous les essais ont pris feu régulièrement. En tenant compte de l'eau de cristallisation et de celle provenant de la combustion, 5 0/0 d'acide oxalique correspondaient à une quantité d'eau disponible égale à 1,2 0/0 au

maximum, ce qui montre le peu de liquide nécessaire pour assurer l'inflammation du mélange.

La combustion de l'acide oxalique dégageant de la chaleur, on pouvait supposer que cet apport d'énergie thermique était la cause de l'allumage du mélange ternaire. Dans le but d'éliminer ce facteur et de préciser le rôle de l'eau, l'acide oxalique a été remplacé par un sel inerte cédant son eau à basse température et nous avons choisi le sulfate de calcium hydraté. Un mélange de $S + ClO_3K + SO_4Ca.2 OH_2$ renfermant 5,7 0/0 de gypse finement broyé, contenait exactement 1,2 0/0 d'eau disponible et traité par l'acide concentré, il a donné des inflammations immédiates, dans tous les essais effectués, démontrant l'action de l'eau seule, en l'absence de tout apport de chaleur.

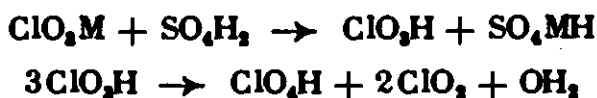
Le fait que le mélange de $S + ClO_3K$ sec, ne s'enflamme pas sous l'action de l'acide concentré, explique pourquoi dans les anciennes mises de feu chimiques, on ajoutait du sucre au mélange soufre + chlorate de potassium. Ce qui précède est à rapprocher de la difficulté d'inflammation de ce mélange par le bioxyde de chlore et il semble probable que dans le cas de l'acide sulfurique concentré, la chaleur libérée par l'ensemble des réactions est encore insuffisante pour atteindre 148°-150°.

$S + (ClO_3)_2Ba.OH_2$. — Au contact de l'acide concentré, il y a formation du liquide rouge brun, puis allumage rapide. Avec les solutions diluées la concentration limite C a été trouvée égale à 34,5 0/0. De plus, il a été possible d'observer encore des inflammations en traitant 0,015 g de mélange par une seule goutte d'acide concentré (0,037 g). Le sel renfermant de l'eau de cristallisation, l'inflammation se produit même avec l'acide au maximum de concentration et l'addition de matières génératrices d'eau n'a pas été nécessaire.

$S + (ClO_3)_2Pb.OH_2$. — Dès sa mise en présence avec l'acide concentré le mélange fuse brusquement et une seule goutte de cet acide est capable d'enflammer 0,010 g de mélange. Avec ce sel, la concentration limite C a été trouvée égale à 1 0/0.

Mécanisme de l'inflammation.

L'acide concentré agissant sur les chlorates libère de l'acide chlorique, instable dans ces conditions et dont la décomposition donne de l'acide perchlorique et du bioxyde de chlore. On admet la suite de réactions :



L'action du ClO_3 sur les mélanges de soufre et de chlorates a déjà été examinée; on a vu que leur inflammation se produisait par l'intermédiaire des produits de décomposition du bioxyde, en présence de l'eau. La masse traitée devient le siège d'un ensemble de réactions fortement exothermiques, dont les vitesses augmentent à mesure que la température s'élève et dont on a donné

un schéma du cycle probable. L'échauffement étant rapide, il suffit qu'en un point la température atteigne ou dépasse celle correspondant au minimum θ pour que le reste de la masse prenne feu. L'action de l'acide sulfurique diffère de celle du ClO_3 , par le fait qu'à la chaleur provenant de toutes ces réactions, s'ajoute celle résultant de la décomposition initiale du ClO_3H libéré. De plus, un nouveau composé entre en jeu, l'acide perchlorique dont l'action se superpose à celle de l'acide sulfurique, car il oxyde le soufre en dégageant de la chaleur et en solution à 60 0/0 cet acide enflamme les mélanges de soufre et de chlorates.

Nous avons vu que les mélanges examinés pouvaient être allumés par des solutions diluées, ayant une teneur en acide sulfurique supérieure à la concentration limite C. En traitant à 22° un excès d'un chlorate solide (0,5 g) par une seule goutte de solution acide, on constate qu'en l'absence de soufre, les masses ainsi obtenues présentent des colorations variant avec la concentration en SO_4H_2 . A mesure qu'elle s'élève, les masses humides d'abord incolores, passent au jaune plus ou moins foncé, puis au rouge brun.

L'examen du produit rouge brun a été effectué par Vorlaender et Kaascht (3) et ces auteurs le considèrent comme un composé peu stable de ClO_3H et de ClO_2 . La teinte jaune correspond aussi à une décomposition de l'acide chlorique, mais on pouvait supposer qu'en l'absence de toute coloration, cet acide étant stable en solution diluée, il assurait seul l'attaque du soufre aboutissant à l'inflammation des mélanges en renfermant. Il n'en est rien, car comme nous avons pu le vérifier sur les trois chlorates étudiés, une goutte de solution acide à la concentration limite C, mise en présence de 0,5 g de sel a toujours libéré du bioxyde de chlore. Par suite, quelle que soit la concentration de la solution acide provoquant l'inflammation, il y a toujours formation initiale de bioxyde de chlore, agissant ensuite sur le soufre suivant le même processus.

En résumé, sous l'effet d'une suite de réactions exothermiques il se produit dans une zone limitée un échauffement tel que la masse prend feu. Nous avons observé que l'une des conditions nécessaires pour atteindre ce résultat, était la présence de mélange sec dans le voisinage de la partie atteinte par l'acide; d'autre part, une seule goutte s'étant toujours montrée suffisante pour obtenir l'allumage, on peut admettre le processus suivant. Dans la partie imbibée par l'acide, aucune inflammation n'est possible, mais il s'y produit une réaction avec mise en liberté de composés gazeux, ClO_2 , SO_2 , S_2Cl_2 et dégagement de chaleur comme l'a montré l'expérience. Dans la matière sèche entourant la partie mouillée, le mélange se trouve soumis à l'action des produits gazeux venant de cette dernière zone et qui sont susceptibles d'assurer son inflammation, comme nous l'avons montré. Elle reçoit de plus un apport de chaleur qui favorisant l'action des produits gazeux, assurera son inflammation, laquelle se transmettra ensuite au reste du mélange. Il faut remarquer que l'échauffement de la matière entourant la partie mouillée se trouve facilité par le fait que le mélange renfermant du soufre divisé est peu conducteur de la

chaleur. Ceci explique la disproportion existant entre la minime quantité de ClO_2 pouvant être libérée par une goutte de solution acide diluée et l'effet produit, cette minime quantité étant suffisante pour entraîner une série de réactions rapides et exothermiques.

A volume égal, les solutions d'acide sulfurique libérant d'autant plus de ClO_2 qu'elles sont plus concentrées, on conçoit que celle en renfermant 94,5 0/0 soit la plus active et qu'elle ait pu, comme on l'a constaté avec les sels de Ba et de Pb, donner des inflammations immédiates. Cependant avec le sel de potassium, malgré le vif dégagement provoqué par l'acide concentré, nous avons vu qu'il n'y avait pas d'inflammation. Ceci montre, que contrairement à l'opinion émise par divers auteurs, le bioxyde de chlore ne constitue pas l'élément le plus important. Au cours de l'étude de l'action du ClO_2 sur ces mélanges, nous avons signalé le rôle de l'eau et celui du chlorure de soufre. L'hydrolyse du monochlorure en présence de chlorate, favorisant l'oxydation du soufre et produisant un grand dégagement de chaleur qui finit par porter le mélange à sa température minima d'inflammation θ . Cette manière de voir se trouve confirmée par l'observation suivante. Dans certains essais, après la mise en contact de l'acide dilué avec les mélanges et malgré un dégagement abondant de bioxyde de chlore, il n'y a pas eu inflammation, mais oxydation lente du soufre et destruction des ions ClO_2 laissant un résidu incombustible. Dans ces conditions du ClO_2 avait bien été libéré en grande quantité, mais la vitesse d'échauffement de la masse n'a pas été suffisante, d'où l'absence d'inflammation.

Par suite, l'examen du mécanisme de l'action de l'acide sulfurique aboutissant à l'inflammation des mélanges chloratés, conduit à admettre l'hypothèse faite par Moissan (2) suivant laquelle le phénomène serait dû à la fois, à l'action du bioxyde de chlore (ou plus exactement à celle de ses produits de décomposition) et à l'échauffement brusque.

Conclusions. — Le mouillage en un seul point des mélanges de soufre et de chlorates de K, Ba et Pb, par l'acide sulfurique concentré ou convenablement dilué, provoque dans la partie traitée, une série de réactions libérant des produits susceptibles de les enflammer et une grande quantité de chaleur.

La matière inaltérée située dans le voisinage de la partie mouillée, étant soumise à l'action combinée des produits dégagés et de la chaleur, s'enflamme et entraîne la combustion de l'ensemble. L'action est double, thermique et chimique, cette dernière résultant de l'attaque du soufre par les produits de décomposition de l'acide chlorique.

L'eau présente dans les mélanges, ou pouvant prendre naissance au cours des réactions, facilite l'évolution de celles-ci et contribue en particulier à augmenter leurs vitesses, en provoquant des inflammations rapides.

L'addition de matières organiques aux mélanges de soufre et de chlorates facilite leur inflammation par l'acide, grâce à l'eau et à la chaleur provenant de leur oxydation par le ClO_2 .

(1) L. GODY, *Traité des matières explosives*, Namur, 1907, 241; R. ESCALÉS et A. STETTBACHER, *Die Explosivstoffe; Initialexplosivstoffe*, Leipzig, 1917, 237. — (2) MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, t. III, p. 91. — (3) D. VORLAENDER et K. KAASCHT, *D. ch. Ges.*, 56, 1923, 5, 1162.

N° 57. — Action du bioxyde de chlore sur les mélanges de soufre et de chlorates; par F. TARADOIRE. (24.10.41)

Les mélanges de soufre et de chlorates hydratés (de baryum et de plomb) s'enflamment rapidement au contact du bioxyde de chlore. En présence du chlorate de potassium, sel anhydre, il y a réaction vive mais l'inflammation devient irrégulière. Ces phénomènes ne sont pas dus au ClO_2 lui-même, mais à ses produits de décomposition. L'eau joue un rôle très important, car elle facilite l'oxydation du soufre par l'ion ClO_2 et par suite l'échauffement et l'inflammation des mélanges traités.

Au cours de l'étude de la réaction entre le soufre et le bioxyde de chlore, nous avons montré que si, après l'explosion du gaz il se formait surtout $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2\text{S}_2$, il n'y avait jamais inflammation du soufre, ce corps ne se trouvant probablement pas porté à une température suffisante. Les mélanges renfermant ce métalloïde et un chlorate, prenant feu par chauffage à des températures beaucoup plus basses que le soufre seul, il était possible que leur mise en contact avec ClO_2 entraîne leur inflammation et des essais ont été entrepris en vue de vérifier cette hypothèse.

Ils ont porté sur les trois mélanges figurant dans le tableau suivant, avec leurs températures minima d'inflammation (θ) et leurs teneurs en soufre, ces dernières déduites de la réaction théorique de combustion :



dans laquelle M représente le métal lié à l'ion ClO_2 . Les mélanges ainsi préparés renfermaient en fait un léger excès de soufre par rapport au chlorate. Les températures minima d'inflammation déterminées par chauffage progressif, dépendant des conditions opératoires finesse des grains, rapidité de l'échauffement, homogénéité de la masse, etc., ceci explique les différences trouvées.

		Soufre 0/0
$\text{S} + \text{ClO}_2\text{K}$	148°-150°	28,5
$\text{S} + (\text{ClO}_2)_2\text{Ba} \cdot \text{OH}_2$	108°-111°	28,0
$\text{S} + (\text{ClO}_2)_2\text{Pb} \cdot \text{OH}_2$	63°-67°	20,0

Les produits suivants ont été utilisés :

— Chlorates de potassium et de baryum, purifiés suivant les indications données antérieurement (2) et chlorate de plomb obtenu en saturant par PbO , de l'acide chlorique préparé avec le chlorate de baryum purifié. Ce produit ne contenait pas de sels basiques (teneur en plomb : 52,62 — 0/0 théorie : 52,84 0/0). Tous ces sels finement cristallisés, mais non broyés, ne renfermaient pas de bromate.

— Soufre purifié par distillation dans un courant d'azote, puis pulvérisé et passé au tamis de 460 mailles au cm^2 .

- Acide sulfurique pur, contenant 94,9 0/0 SO_4H_2 .
- Chlorure de soufre purifié par rectification sur un excès de soufre, puis conservé en ampoules scellées.
- Anhydride sulfureux liquide.
- Sable blanc siliceux, lavé à l'acide chlorhydrique puis calciné.

Le choix des sels a été guidé par les considérations suivantes. Les chlorates de potassium et de baryum, neutres et stables, sont employés industriellement dans la préparation des compositions pyrotechniques. Le chlorate de plomb, sel d'un métal lourd s'hydrolysant en solution aqueuse, présentait une stabilité inférieure à celle des précédents.

Cette étude ayant été entreprise dans le but de rechercher les conditions dans lesquelles les mélanges de soufre et de chlorates s'enflamment sous l'action de l'acide sulfurique, les essais ont porté sur de faibles quantités, le plus souvent inférieures au gramme. Une seule goutte d'acide concentré étant suffisante pour provoquer l'allumage de quelques milligrammes, il nous a paru inutile de mettre en œuvre des masses plus importantes.

En soumettant les mélanges étudiés à l'action du ClO_2 , dilué par de l'air et se dégageant lentement, nous nous sommes placés dans des conditions semblables à celles qui se trouvent réalisées lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique. Un tel dégagement a été obtenu en utilisant le dispositif décrit antérieurement dans le cas du soufre seul; le mélange étant contenu dans un tube portant des ouvertures latérales et plongé dans le bioxyde de chlore dilué(1). Pour rendre l'action du gaz plus énergique et plus régulière, nous avons utilisé dans le même but, un autre dispositif formé par un tube en U à branches inégales. La première de 150 mm de hauteur avait un diamètre de 12 mm tandis que la seconde, ainsi que la partie recourbée, étaient constituées par un tube capillaire de 1 mm de diamètre intérieur; l'ensemble avait été réalisé en verre pyrex, de façon à pouvoir résister aux échauffements rapides ou aux inflammations. En disposant au fond de la branche la plus large un chlorate solide et en faisant arriver peu à peu de l'acide sulfurique par le tube capillaire, nous avons pu régler le débit du ClO_2 et en particulier le renforcer, ce qui ne pouvait se faire avec le simple tube à essais. Les deux dispositifs ont d'ailleurs fourni des résultats identiques.

La couche de chlorate solide, génératrice de bioxyde par sa base, avait une épaisseur suffisante pour que l'acide ne puisse atteindre par capillarité, le mélange soufre + chlorate placé au dessus. Mais, dans la majorité des essais, cette épaisseur a été augmentée par l'interposition entre le sel et le mélange, d'une couche de 10 à 12 mm de sable siliceux que le gaz devait traverser. En aucun cas, l'acide n'est parvenu jusqu'au mélange étudié et si on a pu observer des inflammations, celles-ci n'ont jamais été provoquées par SO_4H_2 , mais bien par l'action indirecte du bioxyde de chlore. Toutes les opérations ont été effectuées entre 21° et 23°.

Soufre et chlorate de potassium. — Quelle que soit la quantité

de mélange mise en œuvre (0,41 à 1,24 g) nous avons obtenu, tout au moins en première phase, le même résultat. Tout d'abord, on a pu observer comme dans le cas du soufre non desséché (1), une accumulation du bioxyde au dessus du mélange, puis après une légère déflagration le gaz a disparu et l'attaque s'est amorcée. Il y a eu réaction vive, échauffement puis altération du mélange devenu pâteux et de couleur orangée par suite de la formation de chlorure de soufre. Sur vingt essais effectués dans ces conditions, trois seulement ont abouti à des inflammations, mais celles-ci ont été lentes à se produire et n'ont jamais porté sur du $S + ClO_2K$ inaltéré, mais sur une masse imprégnée de Cl_2S_2 .

Dans les essais ayant réagi sans prendre feu, même après plusieurs heures de traitement, une partie du soufre s'était éliminée à l'état de Cl_2S_2 et SO_2 volatils, ce qui avait limité vers 110° l'élévation de la température de l'ensemble, mais l'addition au résidu d'une seule goutte d'eau a provoqué une réaction très vive, un nouvel échauffement, puis entraîné son inflammation.

Au lieu de traiter par ClO_2 un mélange homogène de soufre et de chlorate, nous avons placé dans le tube en U, une couche de soufre sur une couche de sel et pu observer l'altération rapide du métalloïde, sa transformation en une pâte orangée et, dans la moitié des essais, l'inflammation de celle-ci au contact du sel. Enfin en traitant par le bioxyde, du mélange sec additionné de 0,24 à 0,62 g du même mélange rendu humide par malaxage avec 12 0/0 d'eau, il y a eu inflammation rapide de tous les essais, par suite de la présence de ce liquide. Au cours de l'étude de l'action du soufre sur les sels des acides oxyhalogénés, nous aurons l'occasion de retrouver et de préciser ce rôle de l'eau.

Soufre et chlorate de baryum. — En utilisant de 0,35 à 0,90 g de mélange, tous les essais nous ont donné le même résultat. Après une période de quelques secondes, pendant lesquelles le bioxyde s'est accumulé au dessus du mélange, il y a eu déflagration et destruction du gaz, suivie d'une vive réaction; la masse traitée s'est échauffée, puis a pris feu. Avec le chlorate de baryum sel hydraté, il n'a jamais été nécessaire d'ajouter de l'eau pour atteindre ce résultat. Comme dans le cas du chlorate de potassium, nous avons vérifié que l'emploi d'un mélange homogène n'était pas indispensable, l'inflammation intervenant même avec des couches superposées de soufre et de sel.

En résumé pour le système $S + (ClO_2)_2 Ba. OH_2$, l'action du bioxyde de chlore est nette, car elle entraîne toujours son inflammation rapide.

Soufre et chlorate de plomb. — La quantité de mélange mise en œuvre a pu varier de 0,37 à 0,84 g sans apporter de changement sensible dans les résultats. Après une période d'inaction de quelques secondes, il y a eu comme avec les mélanges précédents une légère déflagration puis destruction du ClO_2 accumulé. Mais celle-ci a entraîné l'inflammation immédiate. De plus et comme avec les autres chlorates nous avons vérifié que l'homogénéité de la masse traitée n'était pas indispensable. En somme, en présence

de $(\text{ClO}_2)_2$, Pb.OH_2 , sel hydraté, le mélange devient très sensible à l'action du bioxyde de chlore.

Le fait constaté que les réactions vives précédant l'inflammation des mélanges étudiés, n'ont débuté qu'après la destruction explosive du ClO_2 accumulé au dessus d'eux, montre que ce corps n'intervient pas directement, mais bien par ses produits de décomposition.

Mécanisme des inflammations. — Comme nous avons pu l'observer au cours des essais effectués sur le soufre et le chlorate de potassium disposés en couches superposées, le bioxyde de chlore décomposé par le métallorde donne des produits qui l'attaquent, le liquéfient, puis l'enflamment. On peut donc distinguer trois phases principales :

1° Décomposition du ClO_2 ;

2° Attaque du soufre par les produits de décomposition;

3° Inflammation du soufre altéré et placé au contact du chlorate.

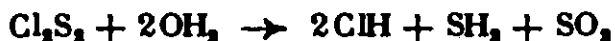
Les deux premières phases ayant été examinées antérieurement (1) sont connues. On a vu que les principaux produits résultant de l'attaque étaient l'anhydride sulfureux et le monochlorure de soufre et il était intéressant de connaître leur action propre sur les mélanges étudiés. Sans entrer dans le détail des essais effectués, nous en indiquerons les résultats.

Soufre et chlorate de potassium. — En soumettant le mélange sec à l'action de l'anhydride sulfureux sec, il n'y a eu, à la température ordinaire, qu'un début d'attaque du sel avec dégagement de bioxyde de chlore; mais l'inflammation a eu lieu après quelques minutes, lorsque le mélange avait été porté vers 100° . Par contre, en le traitant par le monochlorure de soufre, il n'y a jamais eu inflammation, même à 140° .

Soufre et chlorate de baryum ou chlorate de plomb. — Traités par SO_2 ou par Cl_2S_2 ces mélanges ont pris feu, dès la température ordinaire.

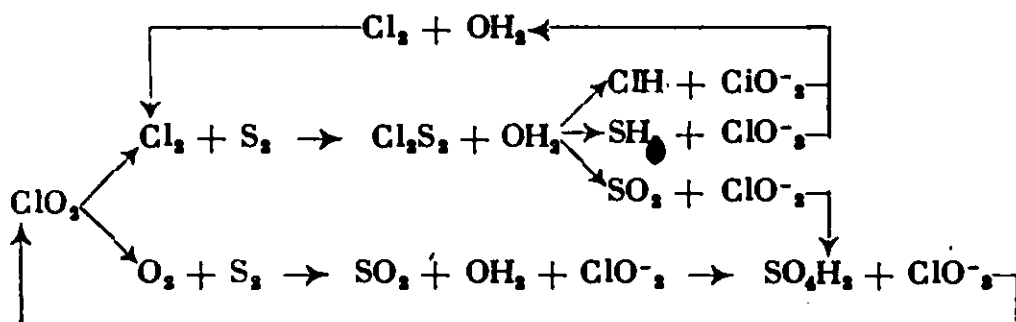
L'action énergique de l'anhydride sulfureux ou du chlorure de soufre sur les mélanges contenant du chlorate de plomb ou de baryum, explique leur inflammation sous l'effet des produits résultant de la décomposition du ClO_2 . Quant au mélange renfermant du chlorate de potassium, l'inaction du Cl_2S_2 même à chaud, limite déjà ses possibilités d'inflammation et SO_2 n'agissant qu'à partir de 100° , on conçoit comme l'a montré l'expérience, qu'il soit beaucoup plus difficilement inflammable que les autres.

L'eau de cristallisation des sels de Ba et de Pb ou celle ajoutée au sel de K, dissolvant SO_2 le transforme en SO_3H_2 puis en SO_4H_2 par réduction de l'ion ClO_2 et l'acide formé au sein de la masse réagissante, décomposant une partie du sel libre ClO_2H puis ClO_2 qui rentre dans le cycle des réactions. L'hydrolyse du monochlorure de soufre donne une série de réactions complexes et d'après Carius (3) on aurait tout au moins en première phase :



Noack (4) a admis cette hypothèse, mais d'après cet auteur SO_2 et SH_2 résulteraient de la décomposition d'un corps instable $\text{S}_2\text{O}_2\text{H}_2$.

formé transitoirement. Et l'anhydride sulfureux provenant de l'hydrolyse rentre dans le cycle précédent, ainsi que l'hydrogène sulfuré oxydé en SO_4H_2 par les chlorates en milieu acide. Enfin l'acide chlorhydrique agissant sur le sel, donne du chlore puis du monochlorure qui est hydrolysé à son tour. Cette série de réactions connues peut se schématiser de la manière suivante :



Toutes ces transformations, en particulier les décompositions du ClO_2H et du ClO_2 et surtout l'oxydation du soufre en acide sulfurique étant fortement exothermiques et leurs vitesses s'accroissant avec l'échauffement de la masse, on conçoit que la température puisse s'élever brusquement en certains points et enflammer le reste du mélange. Cette inflammation étant due à la propriété que possède le soufre, en présence des sels oxyhalogénés, de prendre feu à une température bien inférieure à 250° , seuil d'inflammation du métalloré à l'air. Par suite, lorsque les mélanges chloratés se trouvent portés en un point à une température $> \theta$ ils prennent feu, quel que soit le mode de chauffage appliqué.

L'évolution de la plupart des réactions entrant dans le cycle précédent, nécessitant la présence de l'eau, on voit le rôle essentiel de ce liquide, dans le phénomène. Mais l'oxydation du soufre après l'hydrolyse du monochlorure, constitue à notre avis, la transformation la plus importante et la plus exothermique, comme l'ont montré les essais suivants :

1° Du chlorate de potassium solide, imbibé de Cl_2S_2 , ne réagit pas en milieu sec, même par contact prolongé. Par addition d'une goutte d'eau, une vive transformation intervient et la température de la masse peut atteindre 112° .

2° Du chlorate de baryum solide imbibé de Cl_2S_2 , réagit après quelques minutes de contact, grâce à l'eau de cristallisation qu'il renferme et l'échauffement peut atteindre 154° . Si on ajoute une goutte d'eau, la réaction devient encore plus vive et la température de la masse peut atteindre 200° .

3° Le chlorate de plomb solide, sel hydraté, mis en présence du chlorure de soufre réagit immédiatement, puis la masse fuse avec une flamme blanche.

Comme dans le cas du soufre seul, l'action du bioxyde de chlore est indirecte et ne débute qu'après la destruction de ce composé peu stable. Par suite, tout ce que l'on a pu observer, réactions vives, inflammations, etc. ne sont pas dues au ClO_2 , mais en réalité d'une part à la chaleur provenant de sa décomposition et

d'autre part, à l'action sur le soufre des produits de cette décomposition.

Nous aurons l'occasion de voir avec les mélanges contenant des bromates, qu'en présence de ces sels les inflammations sont plus faciles qu'avec les chlorates, précisément parce qu'il ne se forme pas de BrO_2 transitoirement, mais seulement du brome et du bromure de soufre Br_2S_2 .

Conclusions. — Le bioxyde de chlore, même dilué, est décomposé par le soufre contenu dans les mélanges, puis le chlore se fixe sur le métalloré en donnant une masse pâteuse par suite de la formation de monochlorure. En présence de chlorate de potassium cette pâte peut s'enflammer; mais le plus souvent elle devient le siège d'une réaction vive libérant $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2\text{S}_2$. A ce stade elle ne s'enflamme que par addition d'une petite quantité d'eau.

Avec les mélanges à base de chlorate de baryum ou de plomb, renfermant de l'eau de cristallisation et dont les températures d'inflammation θ sont plus basses que pour le chlorate de potassium, l'inflammation se trouve facilitée et elle devient très rapide dans le cas du sel de plomb.

L'action de l'anhydride sulfureux et du chlorure de soufre sur ces mélanges provoque des inflammations rapides, sauf pour celui contenant du ClO_3K , sur lequel en l'absence d'eau, le chlorure de soufre est sans action, même à chaud.

La présence d'eau favorisant dans tous les cas l'oxydation du soufre en SO_2H_2 et accélérant la décomposition du chlorate, grâce à une série de réactions exothermiques, entraîne l'élévation de la température de la masse, qui prend feu si elle atteint une température suffisante θ dépendant de la nature du métal lié à l'ion ClO_3 et diminuant à mesure que le poids atomique de ce métal s'élève.

(1) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 194 (5). — (2) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5) 4, 1152. — (3) L. CARIUS, *Lieb. Ann.*, 1858, 106, 335. — (4) NOACK, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 146, 239.

N° 58. — Sur l'ibogaïne. par RAYMOND-HAMET. (25.11.41)

Le principal alcaloïde cristallisé du *Tabernanthe Iboga* Baillon (Apocynacées) a été décrit en 1901 par J. Dybowski et E. Landrin (1) sous le nom d'ibogaïne, puis, trois semaines plus tard, par A. Haller et E. Heckel (2) sous celui d'ibogine. Tandis que les premiers lui attribuaient la formule $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_3$, les seconds ont déduit de l'analyse du chloroplatinate amorphe une formule $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_3$ qui ne s'accorde pas avec le poids moléculaire de 313-320 que leur avait fourni la méthode cryoscopique. Sans en tirer autre chose qu'une réaction d'identité de l'ibogaïne, Brisse-moret (3) a constaté que, traité par un des nombreux réactifs à l'acide glyoxylique (acide acétique ferrique et acide sulfurique ferrique), cet alcaloïde donne naissance à un anneau violet. Enfin, tout en reconnaissant que « la combustion de l'ibogaïne est extrêmement difficile » et qu'« il est très difficile de retomber sur les mêmes chiffres », A. Landrin (4) a accepté la formule proposée

par son père en admettant toutefois qu'elle peut être réduite de moitié et devenir $C_{22}H_{28}N_2O$. En outre, il a fait savoir, d'une part que les sels d'ibogaïne réduisent rapidement la solution de permanganate de potassium, d'autre part que le chlorhydrate cristallisé sans eau de cristallisation, est bien soluble dans l'eau et l'alcool à 95°, enfin donne un chloroplatinate contenant 15,79 0/0 de platine.

Ayant reçu de plusieurs correspondants du Gabon des racines de *Tabernanthe Iboga* Baillon dont nous avons pu vérifier la détermination botanique, nous avons réussi à préparer quelques grammes d'un chlorhydrate d'ibogaïne qui nous a paru très pur. Il se présente sous la forme de petites plaquettes parfaitement blanches qui ont un pouvoir rotatoire de $-37^{\circ}3$ dans l'eau (5) et de -67° dans le méthanol (6). Assez forte dans l'eau, l'alcool éthylique à 95° et le méthanol, sa solubilité est moindre dans le chloroforme, très faible dans l'acétone, nulle dans l'éther. L'addition, à sa solution aqueuse, de soude, de potasse, d'ammoniaque, de carbonate de sodium ou de potassium, de bicarbonate de sodium, précipite la base qui est insoluble dans un excès d'un de ces alcalis.

Desséché à 110° dans le haut vide et en présence de pentoxyde de phosphore, le chlorhydrate d'ibogaïne qui avait été séché à la température du laboratoire, n'a perdu que de 0,18 0/0 à 0,33 0/0 d'eau (7). Les valeurs microanalytiques laissent le choix entre les formules $C_{19}H_{24}N_2O$, ClH et $C_{19}H_{26}N_2O$, ClH ou un multiple de l'une ou de l'autre.

	C	H	N	Cl
Trouvé	68,46 - 68,62	7,79 - 7,98	8,31 - 8,36	10,28 - 10,43
Calculé pour $C_{19}H_{24}N_2O$.ClH...	68,54	7,57	8,41	10,65
Calculé pour $C_{19}H_{26}N_2O$.ClH....	68,11	8,12	8,36	10,50

La méthode microanalytique de Zeisel décèle la présence d'un méthoxyle dans la molécule du chlorhydrate d'ibogaïne.

Trouvé en $O.CH_3$: 8,82 - 8,96 ; Calculé pour 1 $O.CH_3$ avec la formule $C_{19}H_{24}N_2O.ClH$: 9,32 ; Calculé pour 1 $O.CH_3$ avec la formule $C_{19}H_{26}N_2O.ClH$: 9,27.

De ce que le chlorhydrate d'ibogaïne en solution acide réduit fortement le permanganate de potassium, on peut déduire qu'il s'agit d'un alcaloïde non saturé c'est-à-dire possédant une double liaison soit dans le noyau azoté soit dans la chaîne latérale ouverte.

L'ibogaïne n'est pas un alcaloïde phénolique puisqu'il n'est pas soluble dans un excès d'alcali et puisque son chlorhydrate est sans action sur le perchlorure de fer.

Si l'on soumet l'ibogaïne à la réaction de Gaebel en se conformant exactement aux prescriptions de cet auteur, on constate que, dès qu'on l'additionne d'acide sulfurique, la solution chaude de l'alcaloïde dans le réactif se colore en jaune orangé qui passe extrêmement rapidement à l'orangé, au rouge-orangé et au rouge (8). Après chauffage au B. M. cette solution vire au rouge-orangé un peu rabattu de noir mais, même si on prolonge ce chauffage pendant 4 à 5 heures, elle demeure parfaitement claire. W. Poethke (9) a déjà constaté que, quand on la traite par le

Réactif de Gaebel, la jervine, dépourvue d'après lui de groupement dioxyméthylène, ne donne pas de précipité contrairement aux alcaloïdes qui possèdent ce groupement, bien que, tout comme ceux-ci, elle fasse apparaître une coloration rouge. La négativité de la réaction de Labat confirme d'ailleurs l'absence d'un groupement dioxyméthylène dans la molécule de l'ibogalne.

La coloration bleue que le chlorhydrate d'ibogalne communique, comme la bufoténine, au Réactif d'Ehrlich et la formation d'un anneau violet quand on la soumet à la réaction de Hopkins et Cole-Adamkiewicz permettaient de penser que l'ibogalne est une base indolique. La distillation en présence de chaux sodée et de poudre de zinc a montré qu'il en était bien ainsi : comme l'indol et plusieurs de ses dérivés non substitués en β , les gouttelettes jaunes extraites par le méthanol sur la partie froide du tube de distillation communiquent à froid une coloration intermédiaire entre le rouge et le rouge-violet au copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique, une belle teinte rouge-violet au Réactif d'Ehrlich; enfin une couleur rouge-orangé à l'acide chlorhydrique vanilliné.

(1) *C. R.*, 1901, 133, 748. — (2) *C. R.*, 1901, 133, 850. — (3) *Les nouveaux remèdes*, 1905, 31, 433. — BRISSERONNET, *Essais sur les préparations galéniques*, Paris, 1909, 469. — (4) *De l'iboga et de l'ibogaine*, Thèse doct. méd., Paris, 1905. — (5) $\alpha[D]15^\circ = \frac{-0,733 \times 20,14}{0,200 \times 2} = -3^\circ 69$

$$\alpha[D]16^\circ = \frac{-0,75 \times 20,14}{0,200 \times 2} = -37^\circ 76$$

(6) $\alpha[D]16^\circ = \frac{-1,333 \times 20,14}{0,200 \times 2} = -67^\circ 1$. — (7) 22 mg 302 ont donné 22 mg 762, tandis que 19.633 donnaient 19.568. — (8) Comme à l'accoutumée, ces réactions colorées sont rapportées au *Répertoire chromatique*, de C. LACOUTURE, Paris, 1890. — (9) *Die Alkaloide von Veratrum album*, Inaug. Dissert. dr. phil. Univ. Leipzig. — (10) Les réactions colorées de l'ibogalne feront l'objet d'une prochaine communication à la Société de chimie biologique.

N° 59. — Préparation des molybdates de sodium par voie humide, en milieu de pH variable; par M. HENRI GUTHB.

(20.12.1941.)

En préparant des molybdates de sodium par voie humide, la composition des produits obtenus dépend du pH du milieu liquide et de la nature des anions présents dans ce milieu, lorsque des additions d'acide ont été nécessaires pour diminuer le pH. Le molybdate normal $\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ se forme dans une très grande étendue de pH, mais ce facteur influe sur la forme et la dimension des cristaux obtenus.

Mode d'obtention des molybdates de sodium.

Nous avons généralisé aux molybdates de sodium la méthode de préparation par voie humide, déjà appliquée par nous aux

vanadates de sodium (1), de potassium (1) et de lithium (2), en étudiant la variation du nombre p , caractéristique du molybdate MoO_3 , $p\text{Na}_2\text{O}$, en fonction du pH de la solution aqueuse par évaporation de laquelle ce molybdate est susceptible de se cristalliser.

Utilisant 34 béchers, nous avons placé dans chacun d'eux 25 cm^3 d'une solution de molybdate neutre de sodium $0,84 \text{ N}$ ($\frac{0,84}{2} \text{ MoO}_3 \cdot \text{Na}_2 \frac{\text{mol g}}{\text{litre}}$), additionnés de quantités, variables avec l'essai, d'acide chlorhydrique 10 N ou N , d'acide acétique cristallisable ou N , et de soude N .

Nous avons ainsi réalisé une gamme très étendue de pH que notre appareil de mesure par colorimétrie ne nous a permis de mesurer qu'entre les limites $0,2$ et $12,6$. Hors de ces limites, nous avons préparé deux essais très acides dont les pH devaient être voisins de $-0,4$ et $-0,7$ (calculés en supposant complète la dissociation de l'acide chlorhydrique) et neuf essais très basiques jusqu'aux environs de $\text{pH } 14$.

En portant en abscisses les quantités d'acide chlorhydrique normal ou de soude normale ajoutées et en ordonnées les pH , nous avons obtenu une courbe de neutralisation identique à celle de MM. Travers et Malaprade (3). Elle met en évidence la prédominance en solution des ions correspondant aux sels :

4 MoO_3 , Na_2O pour $\text{pH } 1,9$ à $4,4$ soit dans la zone de virage de l'hélianthine.

MoO_3 , Na_2O pour $\text{pH } 6,6$ à $10,7$ soit dans la zone de virage de la phénol phtaléine.

Ces 34 béchers ont été placés dans des armoires-dessiccateurs à acide sulfurique et soude; la durée d'apparition des cristaux a varié de deux jours pour les essais les plus acides à dix mois pour les essais les plus basiques, le tout se passant à une température de 10 à 20°C .

Analyse des produits obtenus. — Nous avons procédé à des cristallisations fractionnées. Les produits obtenus ont été analysés. Outre les molybdates de sodium, on pouvait s'attendre à trouver du chlorure de sodium en présence d'ions chlore, de l'acétate de sodium en présence d'ions acétiques, du carbonate de sodium en faible quantité dans les essais de pH très élevé, et de l'eau de cristallisation.

En conséquence, sur chaque prise d'essai, nous avons dosé :

— l'eau par perte de poids à 300° ;

— l'anhydride molybdique par acidimétrie à deux indicateurs, en tenant compte du fait que la phénolphthaléine est neutre au molybdate normal MoO_3 , Na_2O et l'hélianthine neutre au tétramolybdate 4 MoO_3 , Na_2O (ce dosage se prête à une bonne précision, étant donné que l'on peut le renouveler indéfiniment sur un même essai par des additions alternées de soude titrée et d'acide sulfurique titré;

(1) GUITER, *Ann. Chim.* (11^e série), 5, 1941.

(2) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 8 (5^e série), 691, 1941.

(3) TRAVERS et MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 89, 1567.

— le chlorure de sodium sous forme de chlorure d'argent, en ayant additionné la solution, au préalable, d'acide nitrique jusqu'à décoloration de l'hélianthine pour éviter toute précipitation de molybdate ou de sulfate d'argent;

— l'acide acétique par acidimétrie pratiquée sur le distillat de la solution d'une prise d'essai additionnée d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide de l'hélianthine, puis évaporée à sec;

— le carbonate de sodium, dont il n'y avait que des traces, étant données les précautions qui avaient entouré la cristallisation, par alcalimétrie en présence de phénolphthaléine.

Molybdates de sodium obtenus. Par l'emploi de ces méthodes conjuguées, nous avons pu faire les constatations suivantes :

1° En milieu chlorhydrique de pH négatif, nous avons obtenu, en deux jours dans la solution de $\text{pH} \neq 0,7$ et en dix jours dans la solution de $\text{pH} \neq 0,4$, d'abondants cristaux transparents en forme de cubes, dans très peu d'eau-mère, réfractaire alors à une nouvelle cristallisation. L'analyse nous a montré que ces cristaux étaient formés de chlorure de sodium pur : dans ces conditions, les cristaux ne se groupent pas en trémies et ne décrépitent pas par chauffage, ce qui montre bien que l'eau d'interposition ne se fixe pas entre les lames cristallines d'un même cristal cubique, mais entre les divers cristaux cubiques d'une même trémie;

2° En milieu chlorhydrique, de pH 0,8 à 2, il apparaît en vingt jours environ des bâtonnets transparents, incolores, ayant l'aspect de parallépipèdes rectangles, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ce sont les seuls produits solubles dans l'alcool que nous ayons obtenus. Nous avons commis l'imprudence de ne pas les analyser immédiatement et ils se sont très vite effleuris. Au moment de l'analyse, ils répondaient à la formule : $4 \text{ MoO}_3, \text{ Na}_2\text{O}, 2,5 \text{ H}_2\text{O}$;

3° Dans ces mêmes essais apparaît ensuite une poudre blanche que nous avons aussi dans des essais moins acides, en tout de pH 0,8 à 4,5. Recueillie, lavée à l'alcool et à l'éther, elle répond à la formule $3 \text{ MoO}_3, \text{ Na}_2\text{O}, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$. C'est donc un trimolybdate beaucoup moins hydraté que celui à $7 \text{ H}_2\text{O}$ obtenu par MM. Travers et Malaprade;

4° De pH 1,8 à 14, toujours en milieu chlorhydrique pour les faibles valeurs du pH, il apparaît, en un temps de l'ordre de deux mois à l'extrémité acide et de dix mois à l'extrémité basique des produits qui ont tous la formule du molybdate normal $\text{MoO}_3, \text{ Na}_2\text{O}, 2 \text{ H}_2\text{O}$. L'aspect physique de ce molybdate varie en fonction du pH (et non en fonction de la durée de cristallisation).

— De pH 1,9 à 12, il se présente sous forme de poudre fine, brillante;

— de pH 12 à 12,6, sous forme de gros grains, d'aspect semblable à celui de l'acide borique;

— de pH $\neq 12,6$ à 13 sous forme de cristaux incolores, tricliniques avec troncatures portant sur deux arêtes verticales opposées;

— de pH $\neq 13$ à 13,3, sous forme de gros cristaux triclinique incolores, très beaux, sans troncatures, avec des faces de l'ordres de grandeur du centimètre carré;

— de $pH \neq 13,3$ à $13,6$, sous forme de cristaux tricliniques incolores avec troncatures sur deux arêtes verticales opposées, analogues, par conséquent, à ceux déjà obtenus de $12,6$ à 13 ;

— de $pH \neq 13,6$ à 14 sous forme de cristaux beaucoup plus petits.

La forme cristalline est donc fonction du pH et il y a un optimum de cristallisation pour une zone de pH déterminée de 13 à $13,3$;

5° En présence d'ions chlorhydriques, nous n'avons obtenu que dans des essais isolés des corps présentant les formules :

d'un bimolybdate $2 MoO_3, Na_2O, 4 H_2O$ ($pH = 1,9$) attesté par M^{me} Soubarew-Chatelain (1) à $5 H_2O$;

d'un paramolybdate $7 MoO_3, 3 Na_2O, 10 H_2O$ ($pH = 5,6$) attesté par MM. Travers et Malaprade à $22 H_2O$;

d'un molybdate $3 MoO_3, 2 Na_2O, 10 H_2O$ ($pH = 4,4$ et $6,1$) qui n'est attesté par aucun auteur, mais que nous retrouverons plus loin;

6° En présence d'ions acétiques, pour $pH < 3,5$, nous obtenons endix jours un abondant dépôt cristallin blanc; c'est de l'acide molybdique MoO_3, H_2O , que nous n'avions pas eu en présence d'ions chlore;

7° En milieu acétique, de $pH 4,1$ à $6,4$, nous obtenons en un temps de l'ordre de dix à vingt jours une poudre blanche de formule $3 MoO_3, 2 Na_2O, 10 H_2O$, molybdate qui n'est attesté par aucun auteur et que nous avons déjà aperçu en milieu chlorhydrique;

8° En milieu acétique, de $pH 3,5$ à $4,3$, nous obtenons le paramolybdate $7 MoO_3, 3 Na_2O, 10 H_2O$, en un temps de quinze jours environ, sous forme d'une poudre blanche;

9° En milieu acétique, de $pH 3,3$ à $4,3$, nous obtenons au bout de trois mois environ des étoiles cristallines blanches, très légères, peu abondantes, répondant à la formule $3 MoO_3, Na_2O, 7 H_2O$;

10° Toujours en présence d'ions acétiques, de $pH 5,5$ à $11,6$, nous obtenons, en trois mois environ, une poudre brillante, d'aspect identique à celle des essais réalisés en présence d'ions chlore de $pH 1,9$ à 12 ; c'est encore du molybdate normal $MoO_3, Na_2O, 2H_2O$.

Conclusions. — En définitive, le molybdate normal est le plus basique des molybdates de sodium et se forme à partir d'un pH chlorhydrique $1,9$ et acétique $5,5$. Sa formation est exclusive à partir d'un pH chlorhydrique $6,5$ et acétique 7 . Sa forme cristalline est sous la dépendance du pH . Nous obtenons en outre des molybdates acides, dont la composition dépend du pH et des anions présents — comme dans le cas des vanadates :

En milieu chlorhydrique : $4 MoO_3, Na_2O$, aq. de $pH 0,8$ à 2 ; $3 MoO_3, Na_2O, 1,5 H_2O$ de $p_x 0,8$ à $4,5$.

Et peut-être : $2 MoO_3, Na_2O, 4 H_2O$ ($pH = 1,9$); $7 MoO_3, 3 Na_2O, 10 H_2O$ ($p_x = 5,6$); $3 MoO_3, 2 Na_2O, 10 H_2O$ ($pH = 4,4$ et $6,1$).

En milieu acétique : MoO_3, H_2O pour $pH 3,5$; $3 MoO_3, Na_2O, 7 H_2O$ de $p_x 3,3$ à $4,3$; $7 MoO_3, 3 Na_2O, 10 H_2O$ de $pH 3,5$ à $4,3$; $3 MoO_3, 2 Na_2O, 10 H_2O$ de $pH 4,1$ à $6,4$.

N° 60. — Dosage de traces d'acide nitrique dans l'acide sulfurique; par M. Émile CARRIÈRE. (20.12.41)

M. Maugé (1) décrit, dans son ouvrage *Les Industries de l'Azote* une méthode destinée à contrôler la dénitrification de l'acide sulfurique. D'après cette méthode on ajoute à 10 cm³ d'une solution de sulfate ferreux à 66,66 g par litre, 50 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on verse par petites portions, à l'aide d'une burette graduée, l'acide sulfurique contenant des traces d'acide nitrique. L'addition de cet acide faiblement nitrique est continuée en agitant jusqu'à ce que la coloration brune qui apparaît ait disparu. A ce moment, le sulfate ferreux serait entièrement transformé en sulfate ferrique conformément à l'équation :



M. Carrière a observé que cette méthode n'est pas précise et que la valeur en acide nitrique trouvée n'est que 70 0/0 environ de la valeur réelle. L'acide sulfurique faiblement nitrique est versé en excès. Le résultat est sensiblement le même, que l'addition de l'acide sulfurique faiblement nitrique ait lieu en deux ou cinq minutes; que le mélange en réaction soit tiède ou qu'il soit refroidi.

La méthode devient précise en utilisant un excès de la solution titrée de sulfate ferreux comme l'a préconisé Pelouze (2), pour le dosage des nitrates et en déterminant l'excès de sulfate ferreux au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium.

Voici le processus préconisé : dans un erlenmeyer 25 cm³ d'eau, 5 cm³ d'acide sulfurique concentré et 10 cm³ d'acide sulfurique faiblement nitrique, sont additionnés d'un volume de sulfate ferreux à 66,66 g par litre, tel qu'il y ait un excès de sulfate ferreux correspondant à 5 cm³ environ d'une solution de permanganate de potassium contenant 15,8 g par litre.

Le mélange est porté à l'ébullition pendant une demi-heure au minimum avant de pratiquer le titrage par le permanganate de potassium. Le titre de la solution de sulfate ferreux est établi par un dosage préalable.

En employant 50 cm³ d'eau au lieu de 25, il faut maintenir l'ébullition pendant une heure.

Les teneurs en acide nitrique comprises entre 0,7 0/0 et 0,15 0/0 sont déterminées avec une précision d'environ 5 0/0.

N° 61. — Sur l'identité des divers acides molybdiques en solution non colloïdale; par Jean BYÉ. — (2.2.1942.)

A concentrations égales, les solutions aqueuses non colloïdales des divers acides molybdiques ont la même conductibilité. Les sols sont moins conducteurs que les solutions vraies.

A concentrations égales, les solutions des divers acides molybdiques dans ClNa 2N ont le même p_H .

(1) MAUGÉ, *Les Industries de l'Azote*, p. 493-496.

(2) PELOUZE, année 1847. *Traité d'Analyse chimique*, par Mathieux, p. 560.

Il est admis dans les traités de chimie (1) (2), sur la foi de mesures conductimétriques de Rosenheim, Davidsohn et Bertheim (3) (4) que le monohydrate et le dihydrate de l'anhydride molybdique donnent dans l'eau des solutions différentes. La conductibilité du monohydrate serait environ la moitié de celle du dihydrate. Travers et Malaprade (5) ayant montré qu'il n'y avait qu'un état d'équilibre possible dans les solutions de molybdates alcalins, il faudrait admettre qu'à partir d'une certaine acidité la solution de molybdate cesse d'être un système ternaire pour devenir un système quaternaire.

On sait d'ailleurs que le monohydrate β peut s'obtenir par ébullition d'une solution d'hydrate jaune. Or Travers et Malaprade ont montré que la solution d'hydrate jaune ne se modifie pas par ébullition. Il paraît donc anormal que le monohydrate β donne dans l'eau une solution différente de celle de l'hydrate jaune.

Cet ensemble de contradictions m'a incité à reprendre ces mesures de conductibilité et à les contrôler par des mesures de p_H .

J'ai étudié, conductimétriquement et potentiométriquement, les acides molybdiques ci-après :

1° $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dihydrate jaune, préparé par la méthode de V. Auger (6);

2° MoO_3 , anhydride, préparé par hydrolyse à l'ébullition d'une solution chlorhydrique d'anhydride calciné. Ce produit est le « monohydrate β », identifié par V. Auger avec l'anhydride. J'ai utilisé le produit ainsi préparé parce que l'anhydride calciné lui-même ne donne pas de solutions assez concentrées;

3° $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, monohydrate blanc, préparé par la méthode de V. Auger (7);

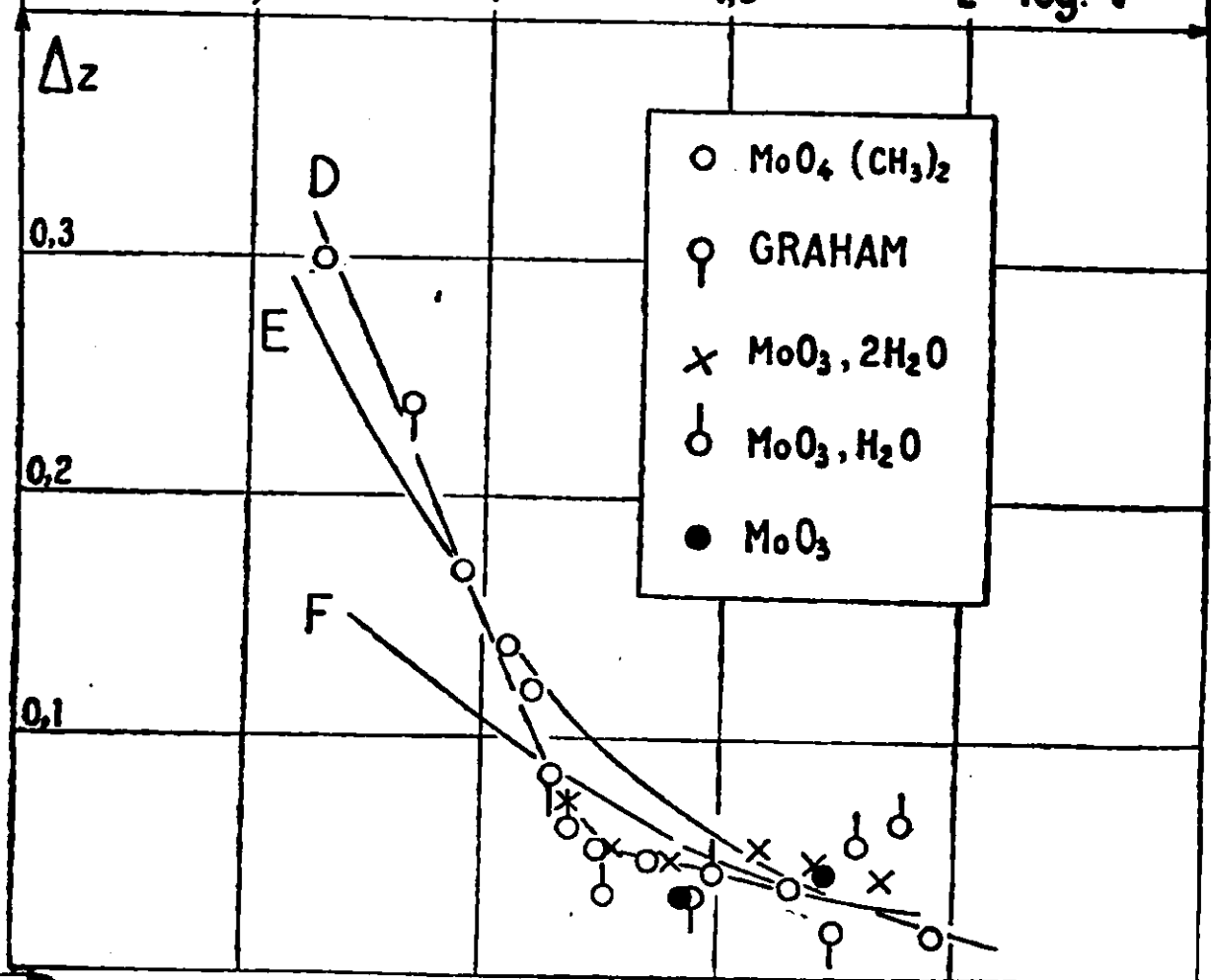
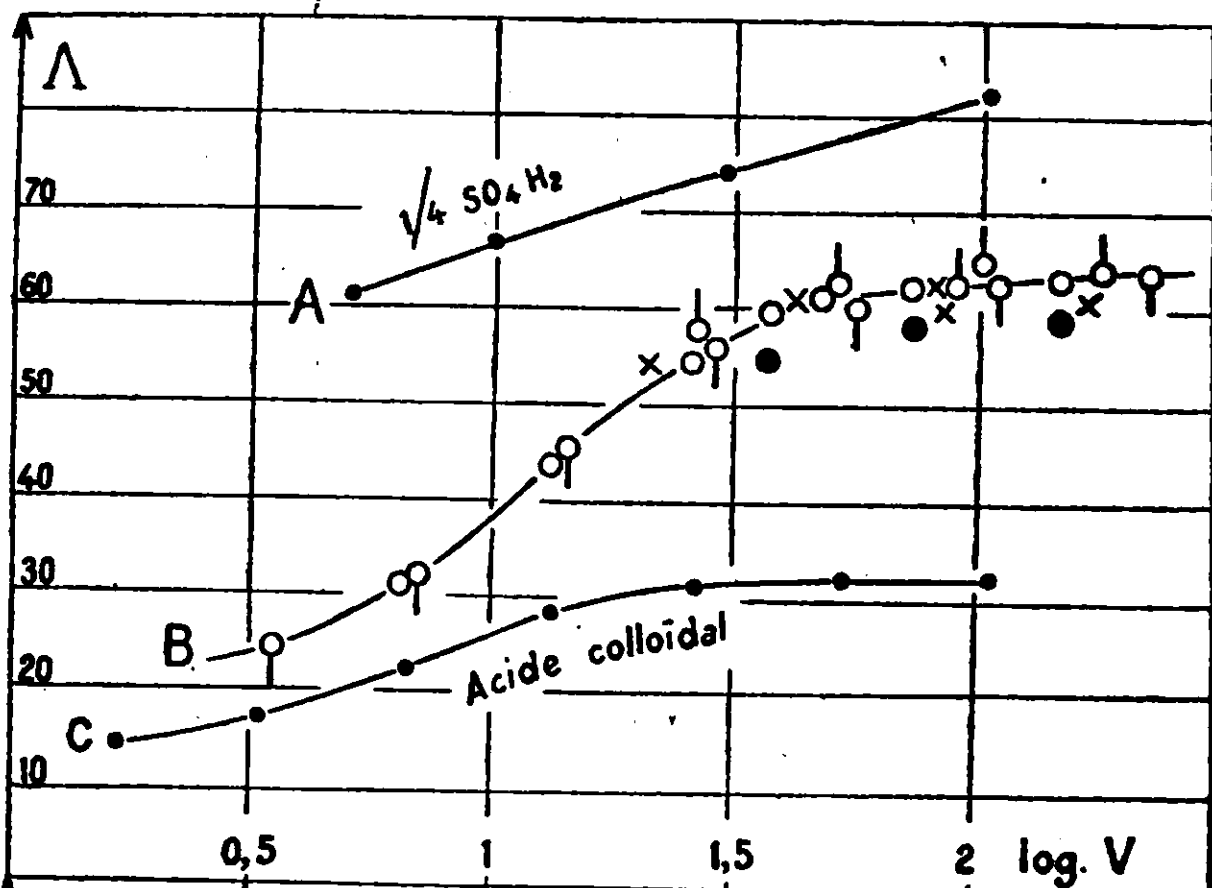
4° Molybdate de méthyle, préparé par ébullition de l'acide jaune avec de l'alcool méthylique. Ce produit se dissout à froid dans l'eau en donnant une solution d'acide molybdique, à laquelle Rosenheim assigne une conductibilité voisine de celle du monohydrate;

5° Acide de Graham, préparé par la méthode de M^{lle} Murgier (8). C'est une solution d'acide molybdique, environ 3,5 N, obtenue par action de l'acide sulfurique sur le paramolybdate de baryum fraîchement précipité;

6° Solution colloïdale d'acide molybdique, obtenue en étendant d'eau le produit pâteux que donne la solution précédente au bout de quelques semaines.

Le molybdate de méthyle se dissout très rapidement, et le produit pâteux du n° 6 donne instantanément un sol. Par contre, l'anhydride et ses deux hydrates ne se dissolvent que lentement. Les solutions les plus diluées ont été obtenues après une heure d'agitation à froid. Les plus concentrées après une heure d'agitation entre 38 et 42°. Je n'ai pas pu obtenir ainsi des solutions d'hydrate jaune aussi concentrées que celles obtenues par Travers et Malaprade (20 g au litre) mais seulement une solution contenant 3.4 g d'anhydride par litre, résultat en accord avec les mesures de solubilité de Rosenheim (4,5 g au litre).

Les diverses solutions préparées ont été centrifugées avant



usage, car elles gardent en suspension de fines particules difficiles à éliminer par filtration. Cette suspension, sans intervenir dans la conductibilité, n'échappe pas au titrage acidimétrique et il en résulte que les conductibilités équivalentes mesurées sont trop faibles.

La suite des opérations est conduite aussi rapidement que possible, de manière à ne pas laisser échapper un équilibre labile éventuel. Pour l'anhydride et ses hydrates, la première mesure est faite 80 minutes environ après le début de la mise en solution. Pour l'acide de Graham, 40 minutes après le début de l'attaque du molybdate de baryum par l'acide sulfurique, et pour le molybdate de méthyle 18 minutes après le début de la mise en solution.

A. — *Etude conductimétrique.*

Les mesures ont été faites entre 14°5 et 16°. Les résultats sont ramenés à 15° en admettant que le coefficient de température est le même que pour l'acide sulfurique. Cette façon de procéder est légitimée par le fait que la dissociation est presque totale et que la plus grande partie de la conductibilité est due à l'ion H^+ . D'ailleurs, cette correction n'excède pas 1,5 0/0 et reste de l'ordre de grandeur de la fluctuation des résultats.

Les résultats sont représentés par la partie supérieure de la figure. En abscisses, on a porté le logarithme décimal du volume équivalent, c'est-à-dire du volume contenant une demi-molécule d'anhydride molybdique. Cette grandeur est déterminée par une mesure acidimétrique. En ordonnées on a porté la conductibilité équivalente. On constate que tous les points se placent au voisinage d'une courbe unique B, sauf les points relatifs à l'acide colloïdal (courbe C). Il y a une fluctuation importante, de l'ordre de 3 0/0, supérieure par conséquent aux erreurs de mesure. Les points relatifs à l'anhydride sont systématiquement en dessous de la courbe B, de 7 0/0 environ. Mais cette différence peut s'expliquer par le fait que la solution d'anhydride (monohydrate β) était trouble et n'a pu être clarifiée par centrifugation : cette solution doit contenir une certaine proportion d'acide colloïdal, ou plutôt une très fine suspension de cristaux d'anhydride. Avec l'anhydride calciné on obtient bien une solution claire, mais elle est trop étendue pour permettre des mesures correctes.

La courbe C (acide colloïdal) correspond à une solution préparée par dilution d'un acide de Graham âgé de 25 jours. Un acide âgé de 16 jours m'a donné une courbe intermédiaire entre B et C.

La courbe A a été tracée en portant en abscisses le logarithme du quadruple du volume équivalent et en ordonnées le quart de la conductibilité équivalente de l'acide sulfurique à 15°. Si l'acide molybdique se comportait comme un biacide fort de formule $Mo_2O_7H_2$, la courbe B devrait être très voisine de la courbe A. Pour un acide faible elle devrait, avec la dilution, se rapprocher de la courbe A. En réalité, après s'en être approchée, elle s'en éloigne. Le rapport des conductibilités, au lieu de tendre vers un nombre voisin de 4, passe par un minimum égal à 5.

Ces faits peuvent être interprétés de la manière suivante : dans les solutions concentrées, l'électrolyte empêche la formation du colloïde et l'on observe la conductibilité de l'électrolyte pur. Dans les solutions plus étendues, il s'établit entre colloïde et électrolyte une sorte d'équilibre. La fluctuation des résultats s'expliquerait par le fait qu'il ne peut s'agir en réalité que d'une caricature d'équilibre : les micelles colloïdales, vraisemblablement ébauches de cristaux, ne peuvent en effet être considérées ni comme une phase solide préparée, ni comme une espèce définie d'ions en solution.

B. — *Etude potentiométrique.*

La concentration des ions H^+ a été mesurée au moyen de l'électrode à quinhydrone. L'électrode de référence est une électrode au calomel dans le chlorure de sodium 2N. Le siphon de jonction est rempli d'une gelée préparée avec la même solution et les divers produits étudiés sont dissous dans la même solution ou bien dissous dans l'eau et additionnés de la quantité convenable de chlorure de sodium. Dans ces conditions, on n'observe pas de solutions colloïdales. D'ailleurs, si on ajoute du chlorure de sodium à une solution colloïdale d'acide molybdique, le colloïde précipite.

La température a varié entre 16° et $17^\circ 5$. Les résultats des mesures sont représentés par la partie inférieure de la figure. Pour pouvoir utiliser une grande échelle en ordonnées, on a eu recours à l'artifice suivant :

Si l'acide molybdique était un biacide tétramolybdique fort on aurait, en désignant par z le cologarithme de la concentration des ions H^+ $z = 0,602 + \log V$.

En réalité, la valeur expérimentale est plus élevée. On a porté en ordonnées la quantité : $\Delta z = z - 0,602 - \log V$.

On constate que les divers points s'alignent sur une courbe unique D à 0,02 près, sauf le point correspondant à la solution la plus diluée de monohydrate, pour lequel l'écart atteint 0,04. Cet écart n'est d'ailleurs pas excessif, étant donné qu'il s'agit d'une solution très diluée et nullement tamponnée.

On peut essayer d'interpréter la courbe D par des hypothèses diverses.

1° *La première acidité de l'acide tétramolybdique est forte et la deuxième est faible* : en prenant 0,024 comme valeur de sa constante de dissociation apparente, on obtient la courbe F, manifestement très différente de la courbe D ;

2° *Les deux acidités sont de force comparable* : en admettant 0,036 comme valeur commune de leur constante de dissociation apparente dans $ClNa$ 2N, on obtient la courbe E, plus voisine de D, mais encore moins incurvée. Pour obtenir une courbe aussi incurvée que D, il faudrait admettre que la constante d'ionisation de la première acidité est plus faible que celle de la deuxième. Ce fait n'est pas *a priori* impossible si les deux constantes d'ionisation dans l'eau pure sont voisines, car la présence de chlorure de sodium doit augmenter la deuxième constante plus fortement que la première.

C. — *Conclusions.*

Les cinq sortes de solutions non colloïdales obtenues ont la même conductibilité et le même p_{H} à concentrations égales. On peut donc admettre que ces solutions sont identiques.

Le principe de l'unicité de l'équilibre, vérifié par Travers et Malaprade pour les solutions de molybdates de sodium et de potassium se trouve ainsi étendu à l'acide lui-même, à condition de ne considérer que les solutions non colloïdales suffisamment concentrées, ou les solutions contenant une assez grande quantité d'un électrolyte étranger.

Pour les solutions diluées, ce principe se présente comme une approximation, le terme même d'équilibre cessant dans ce cas de conserver sa signification entière.

(1) PASCAL, *Chimie Minérale*, II, p. 51. — (2) GMELIN, *Chimie Minérale*, t. 63, p. 108 et 110. — (3) ROSENHEIM et DAVIDSOHN, *Z. anorg. Chem.*, 1903, 3, 316. — (4) ROSENHEIM et BERTHEIM, *Z. anorg. Chem.*, 1903, 34, 435. — (5) TRAVERS et MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 37, 1412 et 1463. — (6) V. AUGER, *C. R.*, 1938, 206, 113. — (7) V. AUGER, *C. B.*, 1938, 207, 164. — (8) M. MURGIER, *C. R.*, 1939, 208, 583.

N° 62. — Obtention de l'acide 5-iodoanthranilique et de l'acide 5.5-diiododiphényl-2.2-disulfure-dicarbonique (diiododithiosalicylique); par A. TCHITCHIBABINE et M. VIALATOUT. — (17.2.1942.)

Une bonne méthode d'ioduration de l'acide anthranilique est élaborée. La préparation de l'acide diiododithiosalicylique est décrite.

La préparation de l'acide 5-iodoanthranilique a été effectuée par plusieurs méthodes dont la plus simple est l'ioduration directe de l'acide anthranilique. Nous avons essayé la préparation de Wheeler et Johns (1), ainsi que celle de Borsche, Weussman et Fritzsche (2) à partir de l'acide anthranilique et du chlorure d'iode. Les résultats de ces essais ne nous satisfaisaient pas. Pour notre part, nous avons essayé l'ioduration de l'acide anthranilique par l'iode élémentaire en milieu ammoniacal, puis en présence de bicarbonate de sodium. Cette dernière méthode nous a donné de très bons résultats.

Au moment où ces travaux venaient d'être terminés, la publication de Klemm et Hunter (3) sur l'ioduration de l'acide anthranilique par l'iode naissant parut : la méthode de Klemm et Hunter semble ne pas donner de meilleurs résultats que la nôtre.

L'ioduration directe de l'acide 2.2-diphényldisulfuredicarbo-

(1) WHEELER et JOHNS, *Americ. chem., J.*, 1910, 49, 403. — (2) BORSCHKE, WEUSSMAN et FRITZSCHE, *Ber.*, 1924, 57, 1770. — (3) KLEMM et HUNTER, *J. organ. Chemistry*, 1940, 5, 227.

nique (appelé souvent l'acide « dithiosalicylique ») n'a donné aucun résultat. Au contraire, nous avons obtenu l'acide diiodo-dithiosalicylique avec de bons rendements à partir de l'acide 5-iodoanthranilique par la méthode élaborée par Allen et Mac Kay (4) pour obtention de l'acide dithiosalicylique à partir de l'acide anthranilique.

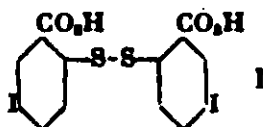
Ioduration de l'acide anthranilique. — 50 g d'acide anthranilique sont mis en solution dans 2 litres d'eau additionnés de 26,8 g de bicarbonate de sodium. On ajoute, en agitant et en 2 heures, 100 g d'iode. Après 7 heures d'agitation on porte le liquide à ébullition en présence de 10 g de noir végétal. On essore à chaud. On obtient un filtrat légèrement coloré en violet. Après refroidissement on acidule par 70 cm³ d'acide chlorhydrique (virage rouge Congo). Le précipité formé est essoré, lavé à l'eau pour éliminer les dernières traces d'acide chlorhydrique et dissoudre, le cas échéant, l'acide 3-iodoanthranilique qui aurait pu se former. Le produit bien essoré, puis séché, pèse 94-98 g, soit environ 85 0/0 du rendement théor. Par recristallisation dans l'alcool dilué on obtient de belles aiguilles fondant au bloc à 234°. Les P. F. indiqués en littérature ne sont que des températures de décomposition variables avec les conditions de chauffage.

C ₈ H ₆ O ₂ NI	calc.	C 81,93	H 2,28	N 5,82	I 48,29
	trouv.	C 81,78	H 2,80	N 5,61	I 48,08

Dans la solution mère on récupère 65 g d'iode humide par 40 g de nitrite de sodium et 70 cm³ d'acide chlorhydrique.

Diazotation de l'acide 5-iodoanthranilique. — La diazotation en milieu sulfurique donne de meilleurs rendements qu'en milieu chlorhydrique. Dans un ballon de 2 litres, refroidi extérieurement, on dissout 100 g d'acide iodoanthranilique dans 200 cm³ H₂SO₄ concentré; puis on ajoute 625 g de glace de façon à avoir précipitation de l'acide iodoanthranilique finement divisé. On ajoute en 2 heures 25,2 g de nitrite de sodium dissous dans 150 cm³ d'eau. La température de diazotation reste inférieure à + 2°. Il reste, au pis, un peu d'acide iodoanthranilique qu'on essore. La solution de diazonium est légèrement jaunâtre.

Acide diiododithiosalicylique (I). — La solution du diazonium est



fortement acide, et l'on doit pour la sulfatation, avoir une solution approchant de la neutralité. On ajoute de la soude diluée; il y a précipitation de sulfate de soude qui ne gêne pas la réaction. Cette solution est introduite sous niveau, sous bonne agitation, dans une solution de disulfure de sodium refroidi extérieurement, préparée de la façon suivante : 100 g de monosulfure de sodium cristallisé sont dissous dans 100 cm³ d'eau; à cette solution bouil-

(4) ALLEN et MACKAY, *Organic Syntheses*, 1932, 12, 76.

lante on ajoute 12,2 g de fleur de soufre, puis, après refroidissement 200 cm³ de soude.

La température, pendant la réaction, reste inférieure à + 4°; on observe un fort dégagement d'azote, et la solution prend une teinte jaune orange. L'opération dure 4 heures environ; puis on essore pour éliminer le sulfate de sodium, on lave à l'eau; le filtrat obtenu est jaune orangé. Ce filtrat traité par l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc, que l'on essore et lave à l'eau. On a pendant cette opération une forte odeur d'hydrogène sulfuré. Pour débarrasser le produit du soufre non entré en réaction on le dissout dans du carbonate de sodium et on fait bouillir la solution pendant 30 minutes. On essore le soufre et on précipite dans le filtrat l'acide diiododithiosalicylique par l'acide chlorhydrique. Le précipité séché pèse 70 g, soit 66 0/0 de la théorie.

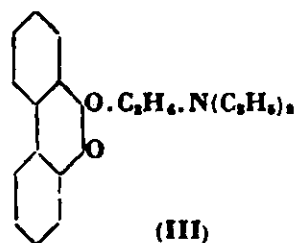
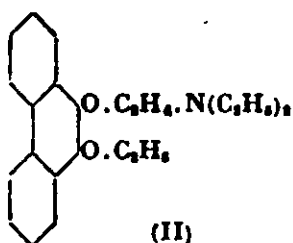
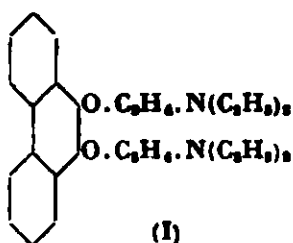
Pour éliminer complètement l'odeur d'hydrogène sulfuré, on dissout les 70 g dans la solution de 30 g de carbonate de soude dans 200 cm³ d'eau. On verse cette solution dans 1 litre d'eau saturée en chlorure de sodium; le sel de sodium de l'acide diiododithiosalicylique précipite. On essore, on dissout le sel dans l'eau et on précipite à nouveau par l'acide chlorhydrique. Le rendement est diminué à 61 0/0 de la théorie, mais on a un produit très blanc, ne sentant plus d'hydrogène sulfuré, fondant au bloc vers 329-333°.

$C_{12}H_8O_2S_2I_2$, calc. I 45,51 S 11,46. — trouv. I 45,23 S 11,46

N° 63. — Ethers oxydes aminés du phénanthrène; par Ernest FOURNEAU et Jean MATTI. — (14.2.1942.)

Afin de compléter l'étude des propriétés pharmacologiques des éthers-oxydes aminés du phénanthrène, le di(diéthylaminoéthoxy)-9.10-phénanthrène (I), l'éthoxy-9 diéthylaminoéthoxy-10-phénanthrène (II) et l'oxy-(ou oxo-)9-diéthylaminoéthoxy-10-phénanthrène (III) ont été préparés.

Les bases s'obtiennent en faisant agir le diéthylaminochloroéthane sur le di-hydroxyphénanthrène et l'éthoxyhydroxyphénanthrène ou leurs dérivés acétylés. — Les chlorhydrates de ces bases sont bien cristallisés et, déposés sur la langue, ils y développent une sensation d'anesthésie très intense et de très longue durée. Ils fondent à : (I) 189°, (II) 144° et (III) 199°.



Nous avons publié il y a quelque temps une note sur les monohydroxyphénanthrènes et sur leurs éthers-oxydes aminés (1). Afin de compléter l'étude des propriétés pharmacologiques de

cette série de substances nous avons préparé également les bases provenant des phénols obtenus en réduisant la phénanthrène-quinone à l'aide de procédés connus; nous avons employé, par exemple, la réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique de Schmidt et Lumpp (2), la réduction par le gaz sulfureux en solution alcoolique de Graebe (3), la réduction par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique en suivant les indications que Fieser et ses collaborateurs donnent pour réduire la méthyl-2 naphthoquinone-1.4 (4). La première et la troisième de ces méthodes ont conduit uniquement au dihydroxy-9.10 phénanthrène; la deuxième nous a toujours donné, outre le dihydroxy-9.10 phénanthrène, une certaine quantité d'éthoxy-9 oxy-10 phénanthrène. Ce corps cristallise avec 1 mol. d'alcool dont il est difficile de le débarrasser, ce qui fausse légèrement les analyses; il est identique à celui qu'a décrit Japp (5) qui l'a obtenu par action du zinc-éthyl sur la phénanthrène-quinone.

Le dérivé monoacétylé et le dérivé di-acétylé du dihydroxy-9.10 phénanthrène ont été préparés avec un bon rendement en acétylant, par l'anhydride acétique, le dihydroxyphénanthrène encore humide, le premier en opérant sans acide sulfurique (6), le second, au contraire, en présence de quelques gouttes de cet acide.

L'action du chloro-1-diéthylamino-2 éthane sur ces phénols et leurs dérivés acétylés en présence d'éthylate de sodium ou de potasse alcoolique fournit, suivant les cas, l'éthoxy-9 diéthylaminoéthoxy-10 phénanthrène, l'oxy-9 (ou oxo) diéthylaminoéthoxy-10 phénanthrène, le di(diéthylaminoéthoxy)-9.10 phénanthrène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dihydroxy-9.10 phénanthrène et éthoxy-9 hydroxy-10 phénanthrène.

Faire barbotter un courant de gaz sulfureux dans une suspension, bouillant à reflux, de phénanthrène-quinone (75 g) dans un mélange d'alcool à 95° (415 cm³) et d'eau (38 cm³) jusqu'à ce que tout le phénanthrène-quinone ait disparu et que la solution soit limpide (4 heures environ pour les quantités indiquées). Laisser la solution reposer une nuit.

L'éthoxy-9 hydroxy-10 phénanthrène se sépare cristallisé; recristallisé dans l'alcool, en présence de noir végétal, il se présente sous forme de beaux cristaux qui renferment une mol. d'alcool difficile à enlever, ainsi que l'a signalé Japp. — En diluant les eaux-mères avec un égal volume d'eau, en portant à l'ébullition, en faisant barbotter de nouveau du gaz sulfureux et en abandonnant à la cristallisation, on augmente le rendement (23 g en tout).

Lorsqu'il ne se sépare plus de monoéther, verser la solution dans un petit volume d'eau (1 l. 1/2 environ). Quelquefois alors un produit résineux noir se dépose: en faisant recristalliser ce corps dans de l'alcool absolu, nous en avons retiré des cristaux noirs, F. 167° (2 g) constitués par le phénanthrène quinhydrone de Klinger, Graebe, Liebermann et Jacobson (7) (8).

Verser finalement les eaux-mères diluées, desquelles on a isolé les corps ci-dessus, dans un grand volume d'eau (4 à 5 litres). Le dihydroxy-9.10 phénanthrène précipite sous l'aspect d'un produit jaunâtre plus ou moins colloïdal qu'on isole par décantation et centrifugation. Ce corps peut être desséché complètement, soit en l'étendant sur de la terre poreuse et en l'abandonnant, dans le vide, sur de l'acide sulfurique, soit en le reprenant par de l'éther que l'on chasse après avoir desséché la solution (30 g secs) F : 140°. Distillé dans une atmosphère d'azote, il bout sans décomposition, à 215° sous 1,4 mm. de pression.

L'oxy-9 acétyloxy-10 phénanthrène, recristallisé dans de l'acide acétique, fond à 170°.

Le diacétyloxy-9.10 phénanthrène, recristallisé dans du benzène ou dans de l'acide acétique, fond à 202°.

Ethoxy-9 diéthylaminoéthoxy-10 phénanthrène (II). — Ce produit a été préparé en partant de l'éthoxy-9 hydroxy-10 phénanthrène et en appliquant la méthode générale de préparation des alcoyl-amino-éthoxy phénanthrènes que nous avons décrite dans notre première publication (1). La solution étherée, provenant de l'extraction en milieu alcalin, est évaporée. On chauffe dans le vide pour éliminer les dernières traces d'éther, l'éthoxy-1 diéthyl-amino-2 éthane qui se forme en petite quantité, ainsi que l'excès de chloro-1 diéthylamino-2 éthane. Le résidu est neutralisé au tournesol avec de l'acide chlorhydrique dilué; la solution obtenue est évaporée à sec dans le vide. Le chlorhydrate de l'éthoxy-9 diéthylamino-éthoxy-10 phénanthrène est recristallisé une ou deux fois dans de la méthyléthylcétone; ainsi purifié il se présente en plaquettes incolores, facilement solubles dans l'eau (réaction neutre au tournesol) insoluble naturellement dans un excès de soude diluée. F : 144° (petit tube).

La base est liquide; elle bout à 200° sous 1 mm. de pression.

1° Base. — Titrage par ClH N (tourne-sol). P.M. Tr. 886. Calc. pour $C_{22}H_{22}O_2N$: 887.

2° Chlorhydrate. — Dosages: Cl (méthode de Carius) Tr. 9,60. N (semi-micro Kjeldahl). Tr. 8,77. Combustion (semi-micro). Tr. C 70,88. H 7,51. Calc. pour $C_{22}H_{22}O_2NCl$ (P.M. 878,909). Cl 9,48. N 8,74; C 70,66; H 7,54.

Di(diéthylaminoéthoxy)-9.10 phénanthrène (I) et *oxo-9 diéthylaminoéthoxy-10 phénanthrène* (III). — Toute la préparation se fait dans une atmosphère d'azote.

Ajouter à une solution alcoolique de potasse (14,4 g dans 180 cm³ d'alcool absolu) du di(acétyloxy)-9.10 phénanthrène (18 g). Chauffer à ébullition, à reflux sur bain-marie. Après quelques minutes d'ébullition la solution est colorée en rouge tandis que le di(acétyloxy)-9.10 phénanthrène semble être complètement dissous. Ajouter alors du chloro-1 diéthylamino-2 éthane en excès (43 g) et maintenir 6 à 7 heures l'ébullition à reflux. Au bout de ce temps distiller l'alcool dans le vide; reprendre le résidu par de l'eau et de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour que la réaction soit acide au congo. Extraire la solution avec de l'éther puis l'abandonner un certain temps. Un produit bien cristallisé se sépare; l'essorer (3,5 g env.). F : 190°.

Alcaliniser le filtrat franchement au tournesol, l'extraire avec de l'éther. En neutralisant ensuite la solution aqueuse mère au tournesol, rien ne s'en sépare.

Le produit extrait en milieu acide est très peu important : c'est un corps coloré en rouge qui se solidifie assez rapidement.

Le produit extrait en milieu alcalin est liquide; en éliminer l'excès de dérivé chloré et le diéthylaminoéthanol qui a pu se former en séparant tout ce qui distille jusqu'à 60° sous quelques millimètres de pression. Le reste est une huile basique rouge (6 g env.). Neutraliser celle-ci au tournesol par de l'acide chlorhydrique dilué; filtrer la solution sur un filtre mouillé et l'évaporer à sec dans le vide. Malaxer le résidu huileux restant avec de l'éther anhydre puis avec une petite quantité de méthyléthylcétone, à chaud sur le bain-marie et enfin avec de l'acétone anhydre. Au cours de ces lavages le produit se transforme en un solide renfermant un corps hygroscopique que l'on élimine par le lavage avec de l'acétone anhydre; on isole ainsi, après essorage, le di-chlorhydrate du di(diéthylaminoéthoxy)-9.10 phénanthrène. Ce produit est facilement soluble dans l'eau; la solution est neutre au tournesol. Recristallisé dans un mélange d'acétone et d'alcool, ce di-chlorhydrate se présente en plaquettes allongées F : 189° (petit tube). On en récupère une petite quantité en évaporant la méthyléthylcétone ayant servi au lavage et en reprenant le résidu par de l'acétone anhydre (poids : 3 g env.).

Dosages. — Cl (méthode de Carius). Tr. 14,73. N (semi-micro Kjeldahl). Tr. 5,816. Calculé pour C₂₂ H₂₂ N₂ O₂ Cl₂ P.M. 481, 486. Cl 14,73. N 5,819.

Le produit bien cristallisé F : 190° (3,5 g env.) qui cristallise dans la solution aqueuse acidifiée au Congo entre l'extraction en milieu acide et l'extraction en milieu alcalin, est un chlorhydrate. Il peut être préparé en grande quantité et obtenu comme unique produit lorsqu'on fait réagir, en tube scellé à 150° env., sur le dihydroxy-9.10 phénanthrène (1 mol.) en solution dans l'alcool absolu et en présence d'éthylate de sodium (2 mol.+10 0/0) un excès de chloro-1 diéthylamino-2 éthane. Le chlorhydrate se sépare, comme ci-dessus, en milieu acide et on obtient une petite quantité de base correspondante en extrayant ensuite en milieu alcalin. On peut aussi remplacer le di-hydroxy-9.10 phénanthrène par son dérivé monoacétylé (en employant seulement une molécule d'éthylate de sodium).

La base Eb_{0,3} = 215-225° peut être recristallisée facilement dans l'alcool absolu; elle se présente alors en belles plaquettes allongées incolores F : 111°.

Le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'acétone; pratiquement insoluble dans un excès de soude diluée, il a tendance à se colorer en gris après un certain temps; sa solution aqueuse est neutre au tournesol. Recristallisé dans la méthyléthylcétone, il forme des plaquettes incolores. F : 195° (petit tube), 199° (corrigé).

1° Base. — Dosages : N (semi-micro Kjeldahl) Tr. 4,507-4,494. Combustion (semi-micro) Tr. C 77,45, H 7,56. Calc. pour C₂₂ H₂₂ O₂ N (P.M. 309, 387) N 4,528. C 77,68. H 7,492.

2° *Chlorhydrate*. — Dosages : Cl (Carlus) Tr. 10,27. N (Kjeldahl semi-micro). Tr. 4,050. Combustion (semi-micro). Tr. C 69,44. H 6,85. Calc. pour $C_{20}H_{13}O$, N Cl. P.M. 845,852 Cl 10,25. N 4,050. C 69,45. H 6,992.

L'insolubilité de cette base dans la soude diluée nous porte à croire qu'il s'agit d'un oxo-diéthylaminoéthoxy phénanthrène (III).

Alors que les monoéthers-oxydes aminés du phénanthrène sont tous, à des degrés divers, des sédatifs cardiaques et qu'ils diminuent l'excitabilité du myocarde — ils partagent à cet égard les propriétés du diéthylaminoéthoxy-2 diphényle (1.262 F) — le seul dérivé disubstitué préparé (1836 F) (I) a fait preuve au contraire d'une toxicité cardiaque extrême; la dose de 2 mg par kg, injectée par voie veineuse est mortelle, provoquant instantanément l'arrêt du cœur par fibrillation.

- (1) E. FOURNEAU et J. MATTI, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1940, 7, 615. — (2) J. SCHMIDT et H. LUMPF, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1910, 43, 790. — (3) C. GRAEBB, *Ann.*, 1873, 137, 146. — (4) L.-F. FIESER, W.-P. CAMPBELL, E.-M. FRY et M.-D. GATES, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, 61, 3219. — (5) F. R. JAPP, *J. Chem. Soc.*, 1879, 35, 526; 1880, 37, 408. — (6) Voir J. SCHMIDT et O. SCHAIRER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, 56, 1333. — (7) H. Klünger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 1886, 19, 1870. — (8) C. LIEBERMANN et P. JACOBSON, *Ann.*, 1882, 211, 69.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique Institut Pasteur.

N° 64. — Racémisation de l'acide 1 (+) — glutamique; par Jean JEANNERAT. — (30.1.42.)

La préparation d'acide *dl*-glutamique s'opère la plupart du temps par racémisation du produit naturel: l'acide 1(+)-glutamique.

Les méthodes de racémisation sont très diverses: Fischer (1) prépare le dérivé racémique par chauffage de la forme active durant 9 heures à 160-170°, en solution d'hydroxyde de baryum, passant donc par le stade de l'acide pyrrolidone carbonique.

Bergmann et Zervas (2) racémisent par chauffage à 100° pendant 2 heures, en solution acide acétique glacial-anhydride acétique, avec un rendement de 38 0/0 en acide *dl*-glutamique pur. Enfin, Dunn et Stoddard (3), reprenant une technique déjà employée par Abderhalden et Kautzsch (4), racémisent en chauffant du 1(+)-glutamate de sodium, en présence de chlorure d'ammonium, à 230-235°, avec un rendement de 50,3 0/0 en acide *dl*-pyrrolidone carbonique. Ce dernier hydrolysé à l'acide chlorhydrique fournit en fin de compte un rendement de 48 0/0 en acide pur, calculé à partir du glutamate de sodium mis en œuvre.

Depuis un certain temps, nous préparons l'acide *dl*-glutamique à partir du composé naturel par simple chauffage à l'autoclave à une température de 160-170°, en présence d'acide chlorhydrique à 17,5 0/0. Après 5 heures de chauffage, le pouvoir rotatoire spécifique passe de 32,5° à +8°, après 8 heures 1/2 il passe à +3° et après 13 heures 1/2 la racémisation est totale. La liqueur, concentrée à sec et reprise à l'alcool, fournit 80 0/0 de chlorhydrate d'acide *dl*-glutamique: ce dernier est transformé en acide

dl-glutamique pur par un traitement simple et rapide. Le rendement calculé à partir de l'acide naturel s'établit à 67 0/0 en produit pur.

Cette méthode permet donc d'obtenir aisément et avec de meilleurs rendements le dérivé racémique nécessaire à l'obtention par dédoublement de l'isomère non naturel.

Entre temps nous avons eu connaissance d'une nouvelle méthode de racémisation de l'acide l (+) glutamique qui semble donner de bons résultats (5).

Description du procédé.

Monochlorhydrate de l'acide dl-glutamique. — 500 g d'acide l (+)-glutamique sont dissous à chaud dans 1.150 cm³ d'acide chlorhydrique à 17,5 0/0 (200 g HCl). La solution est chauffée à l'autoclave à 160-170°. —

Après 13 h. 1/2, la racémisation est totale. La liqueur est concentrée à sec au vide. On obtient une masse sirupeuse, très épaisse. Par addition de 500 cm³ d'alcool absolu, on provoque une cristallisation pulvérulente. On filtre, lave à l'alcool froid et sèche à 100°. Ce premier jet pèse 460 g. Par concentration des eaux-mères et précipitation à l'alcool on obtient encore un 2^e jet de 43 g. Au total on reçoit 503 g de chlorhydrate d'acide *dl*-glutamique brut, suffisamment pur pour la transformation en acide libre. Rendement : 81 0/0.

Acide dl-glutamique. — 503 g de chlorhydrate sont dissous à 60-60° dans 4 fois leur poids d'eau, additionnés de pyridine pour amener le *p^h* environ à 5 (environ 500 cm³ de pyridine) et de 7,5 litres d'alcool. On amorce dès le début la cristallisation. On refroidit à 0°, essore, lave avec de l'alcool froid et sèche. Le produit brut ainsi obtenu est dissous dans 3,5 à 4 volumes d'eau bouillante, filtré sur noir et cristallisé par refroidissement.

Les eaux-mères de précipitation au mélange pyridine-alcool sont concentrées et traitées à nouveau.

Nous avons obtenu au total 338 g d'acide glutamique pur. $\alpha_D = 0$; N : 9,50 0/0 (calculé 9,52 0/0). — Rendement à partir de l'acide *dl*-glutamique, 67,6 0/0.

- (1) E. FISCHER, W. KROPP, et A. STAHLSCHEMIDT, *Ann. Chem.*, 1909, 365, 181. — (2) M. BEROMANN et L. ZERVAS, *Biochem. Z.*, 1928, 203, 280. — (3) M. S. DUNN et M. P. STODDARD, *J. of Biol. Chem.*, 1937, 121, 521. — (4) E. AEDRHALDEN et K. KAUTZSCH, *Z. Physiol. Chem.*, 1910, 64, 447. — L. EARLE ARNOW et Jeanette OPSANE, *J. of Biol. Chem.*, 1940, 134 649.

Laboratoires Biochimiques de P. Hoffmann-La Roche et C^{ie}
à Fontenay-sous-Bois (Seine).

N° 65. — Une méthode de dosage de l'étain en présence de plomb et d'antimoine; par MM. Martial-Félix TABOURY et Elie GRAY. — (25.1.1942.)

Le dosage de l'étain dans les plombs antimoniés est une opération en général délicate et longue. Nous nous sommes proposé

d'étudier une méthode simple, relativement rapide et précise pour effectuer ce dosage.

Principe. — Dans ce but nous avons repris la réaction d'oxydation de Cl_2Sn par O_3Se en milieu chlorhydrique, schématisée par l'équation :



Cette réaction a été jusqu'à présent, à notre connaissance, uniquement utilisée pour le dosage de Se, la précipitation de cet élément étant totale en présence d'un excès de Cl_2Sn . Mais en présence d'un excès de O_3Se par rapport à Cl_2Sn , la précipitation de Se est quantitative et peut servir également à doser l'étain mis en réaction.

Il suffira donc de le faire passer, par réduction, à l'état de chlorure stanneux, d'ajouter à la solution une quantité suffisante d'acide sélénieux et de peser le sélénium précipité pour connaître la teneur en étain de l'échantillon étudié.

La présence du plomb et de l'antimoine ne joue aucun rôle au cours de la réaction et n'a aucune influence sur le résultat du dosage.

Préparation de l'échantillon.

A. Alliages. — D'une façon générale on aura avantage à partir de limaille grossière obtenue à l'aide d'une râpe, quand on aura affaire à des alliages.

L'alliage ternaire plomb, étain, antimoine est soumis à une méthode convenable d'attaque.

Attaque de l'alliage.

1° Alliages riches en plomb. — Si l'on a affaire à un alliage riche en plomb, on traitera l'échantillon par l'acide nitrique dans une capsule en porcelaine. Après attaque complète *l'acide nitrique doit être totalement chassé et détruit*, car il agirait, par la suite, comme oxydant et empêcherait la précipitation quantitative du sélénium. Dans ce but, la solution nitrique, additionnée d'acide chlorhydrique, est évaporée *avec précaution*, jusqu'à réduction du volume à environ *la moitié* de sa valeur initiale. On aura soin, dans cette opération, de placer sur la capsule un entonnoir retourné afin d'éviter le départ possible d'étain. On ajoute alors, à nouveau, de l'acide chlorhydrique et l'on recommence l'évaporation. Cette opération doit être effectuée plusieurs fois, jusqu'à ce que toute trace d'acide nitrique ait disparu, ce dont on s'assure par action d'une goutte de la liqueur sur une solution de sulfate de diphénylamine, réactif de l'ion NO_3^- ;

2° Alliages peu riches en plomb. — Si l'on a affaire à un alliage de teneur relativement faible en plomb (inférieure, par exemple, à 10 0/0), l'attaque pourra être faite par action de l'acide bromhydrique (ou chlorhydrique) additionné de 10 à 20 0/0 de brome. Cette méthode a l'avantage d'éviter l'élimination de l'acide nitrique et de rendre, par suite, la méthode plus rapide.

B. Échantillons autres que des alliages. — Dans le cas où l'échantillon n'est pas constitué par un alliage on effectue son attaque

par un procédé convenable en évitant toute perte d'étain et en éliminant, en dernier lieu, toute trace d'acide azotique.

Analyses. Réduction de la solution chlorhydrique. — La liqueur fournie par l'une quelconque des méthodes précédentes, *totale*ment exempte d'acide nitrique, est filtrée, si cela est nécessaire, afin d'éliminer la fraction de chlorure de plomb qui a précipité et qui est alors lavée à l'eau froide acidulée par ClH .

L'étain, contenu dans le filtrat auquel on a ajouté les eaux de lavage, est ramené à l'état de chlorure stanneux en ajoutant progressivement à la solution chlorhydrique de la limaille grossière d'aluminium. Cette opération doit être effectuée pendant un temps suffisamment long afin que la réduction soit totale. L'étain et l'antimoine précipitent à l'état « métallique ». L'ensemble solution et précipité est alors *franchement* acidulé par l'acide chlorhydrique, puis porté à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que tout l'étain soit redissous à l'état de Cl_2Sn . D'ailleurs une partie de l'antimoine précipité passe également en solution, mais cela n'a aucune influence sur la suite du dosage.

On filtre afin d'éliminer l'antimoine non redissous pendant l'ébullition, et on lave.

Précipitation du sélénium. — A la liqueur filtrée contenant les eaux de lavage on ajoute une quantité suffisante (en excès) d'une solution de O_2Se , par exemple 200 cm^3 d'une solution à 1,4 g de O_2Se par litre, par 0,1 g d'étain.

Le sélénium précipite en rouge et reste en suspension dans le liquide, une ébullition prolongée le transforme en sélénium noir qui précipite (donc facilement séparable par filtration).

Le sélénium précipité est alors filtré soit sur double filtre taré, soit sur creuset de Gooch, puis séché à une température inférieure à 100°, et pesé.

De la quantité de sélénium trouvée on déduit le poids d'étain qui est entré en réaction, conformément à l'équation rappelée au début.

Résultats de mesures. — Nous avons effectué tout d'abord par cette méthode une série de dosages d'étain dans des liqueurs de titres connus et contenant des quantités variables de plomb et d'antimoine. On opérait sur un volume de liqueur contenant environ 0,1 g d'étain. Nous pesions par conséquent un poids de sélénium de l'ordre de 33 mg avec une erreur absolue possible de 1/2 mg, soit une erreur relative de 1,5 0/0 sur le sélénium aussi bien que sur l'étain.

Les résultats furent toujours en accord avec la quantité d'étain mise en expérience.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode au dosage de l'étain dans deux échantillons de plombs antimoniés contenant de faibles quantités d'étain et des teneurs différentes en plomb (environ 95 et 92 0/0) et en antimoine (5 et 8 0/0). Ces échantillons nous ont été aimablement fournis par l'usine Tudor qui a bien voulu, de son côté, faire doser dans ses laboratoires par la méthode qu'elle utilise habituellement, la quantité d'étain présente dans ces échantillons.

Nous avons opéré, pour chaque dosage, sur des quantités d'alliage contenant un poids d'étain de l'ordre du décigramme, soit environ 50 g d'alliage.

Les résultats que nous avons obtenus furent en parfait accord d'une part avec la quantité d'étain qui avait été introduite dans l'alliage, d'autre part avec les résultats de l'analyse fournie par le Laboratoire de l'usine, soit 0,2 0/0 d'étain pour chacun.

Cette méthode nous a donné pleinement satisfaction dans tous les cas où nous l'avons appliquée. Elle est simple et présente l'avantage d'être relativement rapide: le dosage pouvant être effectué en une demi-journée.

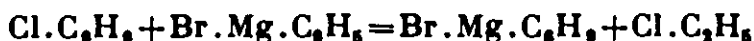
(Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 66. — Sur un cyclohexénylcyclohexène ou bicyclohexényle; par M. André BERLANDE. (2.2.1942.)

J'ai montré, dans une précédente note, que l'action, au voisinage de 0°, du 3-chloro ou bromocyclohexène-1, sur un composé organomagnésien dissous dans l'éther, conduit à la préparation, avec un bon rendement, de carbures cyclohexéniques substitués en 3.

Les essais de préparation du magnésien de ces halogénures par la méthode habituelle, ou par le procédé de Gilmann et Mc Glumphy (1), se sont montrés infructueux. Si l'on utilise la méthode d'entraînement de Grignard, il se produit, en milieu étheré, dès la température ordinaire, une réaction assez vive; mais après hydrolyse, c'est un carbure de duplication, le bicyclohexényle, et non du cyclohexène que l'on isole.

La réaction d'échange du 3-chlorocyclohexène-1 avec le bromure d'éthylmagnésium :



est immédiatement suivie de la condensation :



Il y a en même temps production de 3-éthylcyclohexène-1; mais si l'on parvient à réduire cette dernière, en évitant par exemple un excès de bromure d'éthyle, et si l'on favorise la réaction d'échange, grâce à une légère élévation de température, on disposera d'une bonne méthode de préparation du bicyclohexényle.

Mode opératoire. — 8 g de magnésium sont mis en présence de 250 cm. d'éther anhydre, auxquels on a ajouté 2 à 3 cm. de bromure d'éthyle. Lorsque la formation du magnésien est nettement amorcée, on verse, peu à peu, un mélange de 30 g de 3-chlorocyclohexène-1 avec 15 g de bromure d'éthyle. On a soin d'agiter constamment et de modérer la réaction en refroidissant avec de

(*) *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 1322.

l'eau glacée, lorsqu'elle tend à s'emballer. Après le traitement habituel, on recueille :

a) du cyclohexadiène-1.3. $E = 80^{\circ} - 80^{\circ}5$;

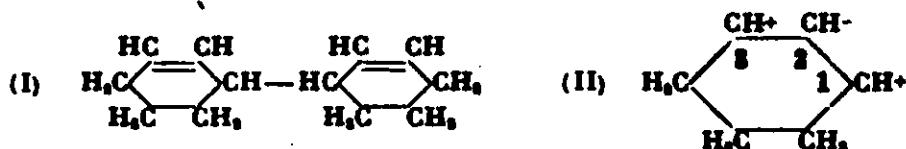
b) du 3-éthylcyclohexène-1 (environ 15 0/0);

c) un carbure : $C_{12}H_{18}$ (environ 75 0/0). Ce carbure distille à 127° sous 30 mm., à $236^{\circ}5 - 237^{\circ}$ sous la pression normale; $d_{20} = 0,924$; $n_{20} = 1,5083$. R. M. calc. : 52,28; (th. en admettant deux doubles liaisons : 52,31). Une détermination de masse moléculaire par cryométrie, avec le benzène comme solvant, donne 160 ($C_6H_6 \cdot C_6H_6 = 162$). L'hydrogénation catalytique fournit du bicyclohexyle : $E_{760} = 135^{\circ}$; $n_{20} = 1,477$.

L'existence de deux doubles liaisons résulte de ce que ce carbure fixe, en solution chloroformique, à -10° , 2 mol-g de brome par mol-g. Le dérivé tétrabromé obtenu, après recristallisation dans le chloroforme, fond à $189 - 190^{\circ}$. Traité par l'éthylate de sodium, en solution dans l'alcool absolu, ce dérivé bromé fournit un tétrahydrobiphényle : $E_{760} = 239^{\circ}$; $d_{20} = 0,972$; $n_{20} = 1,555$.

Par oxydation nitrique le bicyclohexényle fournit un tétracide, assez soluble dans l'eau, et fondant, après recristallisation dans un mélange d'acétone et de benzène, à $190 - 191^{\circ}$, avec décomposition. Cet acide est le dicarboxy-5.6-décanoïque-1.10.

Tous ces caractères, ainsi que le mode de formation de ce carbure, s'accordent avec la formule symétrique d'un bicyclohexényle, ou octohydrobiphényle I :



d) un faible résidu renfermant du chlore.

Les résultats obtenus dans cette réaction magnésienne, en ce qui concerne, en particulier, les deux produits essentiels : 3-éthylcyclohexène-1 et bicyclohexényle, s'interprètent aisément, si l'on fait appel à la théorie ionique des réactions organiques. L'ionisation de l'halogène du 3-chlorocyclohexène-1, accompagnée ou précédée de celle de la double liaison, donne, comme dans le cas d'un chlorure allylique, un ion tripolaire II, celle de $Br \cdot Mg \cdot C_6H_9$ fournit : $Br \cdot Mg^+$ et $C_6H_9^-$.

1° La fixation de $C_2H_5^-$, en 1 ou en 3, produit un carbure unique; le 3-éthylcyclohexène-1, $C_6H_9 \cdot C_2H_5$;

2° La réaction d'échange correspond à la transformation de $C_6H_9^+$ en $C_2H_5^+$; le doublet libéré se fixant sur l'ion tripolaire pour donner le même ion tripolaire mais non des charges exactement inversées. La soudure de ces deux ions fournit un carbure unique, le bicyclohexényle.

N° 67. — Sur une préparation synthétique des 3-alcoyl- ou aryl-cyclohexènes-1; par M. André BERLANDE. — (2.2.1942.)

La préparation d'un 3-alcoyl- ou arylcyclohexène-1 s'effectue habituellement par déshydratation d'un cyclohexanol, ou par

enlèvement d'hydracide halogéné au dérivé monohalogéné d'un carbure cyclohexanique. Elle fournit un mélange de carbure cyclohexéniques dont la séparation est, sinon impossible, du moins fort laborieuse.

Je me suis adressé pour réaliser cette préparation au 3-chloro- ou bromocyclohexène-1, que l'on sait obtenir, à l'état pur depuis les travaux de Crossley (1), Hofmann et Damm (2), Courtot et Pierron (3). A priori, en effet, leur structure et leur activité chimique s'apparentent à celles des halogénures d'allyle; j'ai, par suite, envisagé l'application de ces dérivés du cyclohexène de la méthode utilisée par Tiffeneau (4) et par Kirmann (5) dans le cas des halogénures allyliques.

La condensation du 3-chloro- ou bromocyclohexène-1 avec un composé organomagnésien s'effectue très facilement, même à -15° , mais elle est complexe, et il importe de se placer dans des conditions de concentration et de température soigneusement délimitées si l'on veut donner une part prépondérante à la réaction :



Une élévation de température, une augmentation de concentration favorisent l'arrachement d'hydracide halogéné, avec formation, d'une part de cyclohexadiène-1.3, d'autre part de carbure RH et aussi de produits plus complexes.

Dans la solution étherée de l'halogénure d'alcoyl- ou d'aryl-magnésium (préparée par exemple avec 1/3 at-g de magnésium et 1/3 mol-g d'alcoyl- ou d'arylhalogène dans 150 cm³ d'éther), solution maintenue au voisinage de 0° et constamment agitée, on verse, peu à peu, après dosage de la teneur en magnésien, la quantité équivalente d'halogénure cyclohexénique. On abandonne ensuite une demi-heure à la température du laboratoire, puis l'on traite suivant les méthodes habituelles.

Le carbure cyclohexénique séparé par distillation est parfois souillé d'halogénure. On se débarrasse de la majeure partie de ce dernier en entraînant le carbure à la vapeur d'eau. Une ébullition prolongée en présence de sodium, suivie d'une rectification, fournit un carbure passant à point fixe.

Le rendement atteint 70 0/0. Il s'est formé, en outre, en proportion croissante avec la température, du cyclohexadiène-1.3 et du bicyclohexényle.

Voici quelques-uns des carbures isolés à l'état pur, et caractérisés par diverses réactions. La position de la double liaison a été contrôlée par oxydation nitrique ou permanganique.

3-méthylcyclohex[ène-1. C'est le seul homologue en 3 du cyclohexène antérieurement isolé à l'état pur. Godchot, Mousseron et Granger (6) l'ont séparé de l'isomère 4 par des fractionnements très soignés. Ils indiquent les constantes :

(1) *J. Chem. Soc. London*, 1904, 85, 1422. — (2) *Schlesisches Kohlenforschungsinstitut. Chem. Zentr.*, 1926, p. 23. — (3) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1929, 45, 288. — (4) *Comptes rendus*, 1904, 189, 481. — (5) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 188, 988. — (6) *Comptes rendus*, 1934, 188, 480.

$$E_{700} = 104^{\circ}; d_{40} = 0,803; n_{20} = 1,4459$$

Après un seul fractionnement, le carbure que j'ai préparé passe entièrement entre 103° et 104° ; $d_{20} = 0,799$; $n_{20} = 1,4432$. Le dérivé dibromé, formé en solution chloroformique à -10° , a pour constantes: $E_{35} = 130^{\circ}$; $d_{20} = 1,668$; $n_{20} = 1,5370$. L'oxydation permanganique fournit de l'acide α -méthyladipique fondant à 63° .

3-éthylcyclohexène-1. $E_{700} = 131^{\circ}5$; $d_{20} = 0,810$; $n_{20} = 1,4490$.

Son dérivé d'addition dibromé a pour constantes:

$$E_{35} = 153^{\circ}; d_{20} = 1,590; n_{20} = 1,5882$$

Chauffé, en solution dans l'alcool absolu, avec de l'éthylate de sodium, il fournit un éthylcyclohexadiène:

$$E_{700} = 186-187^{\circ}; d_{20} = 0,840; n_{20} = 1,4780$$

L'oxydation nitrique donne de l'acide α -éthyladipique $F = 48^{\circ}$.

3-Phénylcyclohexène-1. $E_{700} = 235^{\circ}$; $d_{20} = 0,967$; $n_{20} = 1,5440$. Son dérivé d'addition dibromé se décompose partiellement, lors de la distillation, même sous pression réduite, en libérant de l'acide bromhydrique. Le phénylcyclohexadiène engendré, après recristallisation dans l'alcool, fond à 66° . L'oxydation nitranganique du phénylcyclohexène fournit de l'acide phénylvalérianique $F = 58^{\circ}$, et un diacide, probablement l'acide α -phényladipique.

Le spectre Raman de tous les carbures obtenus fera l'objet d'une étude spéciale.

N° 68. — Recherches dans la série Δ_2 cyclohexénique. I. Mobilité de l'halogène dans les haléno-3-cyclohexènes-1. Préparation synthétique de carbures Δ_2 cyclohexéniques et d'un bicyclohexényle; par M. A. BERLANDE. — (2.2.1942.)

L'auteur cherche à utiliser, dans la synthèse de composés Δ_2 -cyclohexéniques, l'activité chimique élevée de l'halogène dans les chloro et bromo-3-cyclohexènes-1. Il étudie dans cette première note quelques réactions normales, ou se manifestant comme telles: hydrolyse, acétylation, formation d'éthers-oxydes, et plus particulièrement action sur les magnésiens.

L'auteur a préparé, à l'état pur, avec de bons rendements, un certain nombre de carbures Δ_2 -cyclohexéniques, et, par duplication du radical cyclohexényle, le cyclohexénylcyclohexène. Il est à remarquer que la réaction sur un magnésien donné engendre un carbure unique, et non plusieurs isomères, comme cela se produit avec de nombreux halogénures allyliques.

Le plus simple des carbures Δ_2 -cyclohexéniques: le méthyl-3-cyclohexène-1, n'est connu à l'état pur que depuis les travaux de Godchot, Mousseron et Granger (1). Son isolement est d'ailleurs assez laborieux, le rendement faible. Le carbure désigné antérieurement sous ce nom, par Markownikoff (2) et par Senderens (3), est un mélange, en proportions variables, de méthyl-3 et 4-cyclohexènes-1. Bien peu de composés Δ_2 -cyclohexéniques sont connus, tout au moins dans un état de pureté acceptable. Il suffit de confronter les constantes fournies à leur sujet par divers auteurs pour s'en convaincre. Cette observation n'est pas pour surprendre: la plupart de ces composés dérivent de cyclohexanols

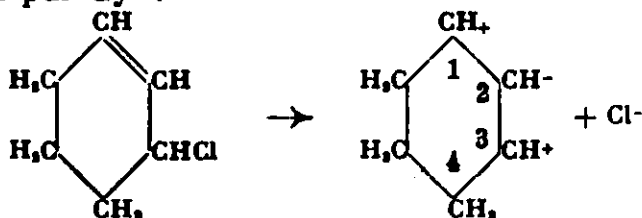
susceptibles de fournir deux isomères. C'est ainsi que le méthyl-3-cyclohexanol-1 a fourni à Godchot (*loc. cit.*) 95 0/0 de méthyl-4-cyclohexène-1, et 5 0/0 seulement de méthyl-3-cyclohexène-1. Les conditions de température et de milieu, dans lesquelles la déshydratation est réalisée, favorisent, d'autre part, les isomérisations. La préparation des carbures Δ_1 -cyclohexéniques à partir de dérivés monohalogénés cyclohexaniques, par enlèvement d'hydracide, donne lieu à des observations analogues.

J'ai cherché à réaliser la préparation de composés Δ_1 -cyclohexéniques dans des conditions réactionnelles particulièrement douces et en évitant l'emploi de catalyseurs. L'activité chimique des dérivés monohalogénés en 3 du cyclohexène, analogues par leur structure aux halogénures allyliques, m'a paru susceptible de fournir une solution au problème envisagé.

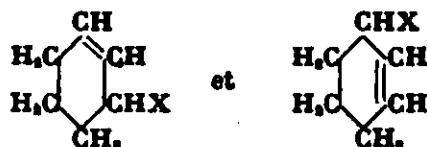
Les chloro et bromo-3-cyclohexènes-1 sont connus depuis les travaux de Crossley (4), Hofmann et Damm (5), Courtot et Pierron (6). Toutefois, leur utilisation dans la synthèse peut conduire à des résultats anormaux. On sait, en effet, depuis les travaux de Prévost (7), Kirmann (8), etc., que les halogénures allyliques donnent lieu, au cours de diverses réactions, à des transpositions, à des migrations d'atomes ou de radicaux; et, depuis les recherches de Tiffeneau (9), que les halogénures cyclaniques peuvent subir des changements dans l'étendue du cycle carboné. Il est, par suite, nécessaire de contrôler, dans les composés obtenus, par des propriétés chimiques, en particulier l'oxydation ou l'ozonolyse; et en s'aidant, d'autre part, de méthodes physiques: spectres Raman, les positions respectives du chaînon ou du radical fixé au noyau; et de la double liaison nucléaire, ainsi que la nature exacte du noyau carboné.

On peut penser, à priori, que les réactions de double décomposition, réalisées à partir des halogéno-3-cyclohexènes-1, se signaleront, comme celles des halogénures d'allyle, par une mobilité de l'halogène très inégale à l'égard de ses réactifs habituels, et que certaines de ces réactions se produiront de façon anormale. Il est à remarquer, toutefois, que le nombre des isomères qu'une réaction donnée est susceptible de produire, se trouve ici notablement réduit, en raison de la symétrie de la molécule du cyclohexène.

La théorie ionique des réactions organiques permet une interprétation très simple des réactions, normales ou non, dues à l'intervention de l'halogène en même temps que de la double liaison, ou d'un hydrogène porté par un carbone voisin. L'ionisation de l'halogène s'accompagnerait, soit de l'activation de la double liaison, ce qui donnerait naissance à un ion tripolaire, que je désignerai par Cy^+ :



soit de l'activation de la liaison du carbone 4 à l'un des 2 atomes d'hydrogène qu'il porte, et par suite, de la mise en liberté d'un ion H^+ . Si les deux activations coexistent, il y a formation d'un ion tétrapolaire, c'est-à-dire de cyclohexadiène-1.3 sous forme activée. Un réactif XA donne, dans le premier cas, avec Cl^- et l'ion tripolaire Cy^+ , $Cl-A$ et 2 molécules identiques :



· dans le 2^e cas : XH , $Cl-A$, en même temps que du cyclohexadiène. Cette dernière réaction sera vraisemblablement favorisée par une élévation de température et par le caractère basique de XA.

J'ai admis précédemment que l'activation de la double liaison accompagnait celle de la liaison $C-Hal.$; mais elle peut, au contraire, la précéder. C'est alors une réaction d'addition que fournira, tout au moins initialement, l'halogénure cyclohexénique.

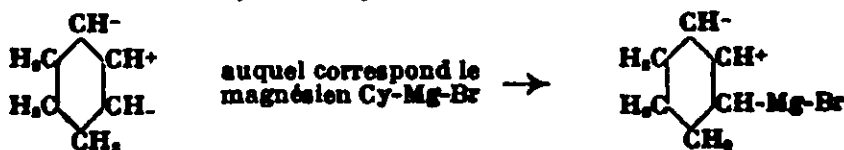
Je vais, en m'aidant de cette théorie, examiner plus particulièrement l'action du chloro-3-cyclohexène-1 sur le bromure d'éthylmagnésium.

Les réactions suivantes sont susceptibles de se produire simultanément, l'importance de chacune d'elles dépendant des conditions de température, de milieu, ainsi que des proportions des corps réagissants :

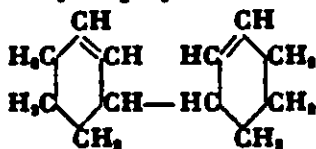
1^o En présence du magnésien ionisé en $C_6H_5^-$ et $BrMg^+$, deux possibilités de fixation pour $C_6H_5^-$ sur l'ion tripolaire Cy^+ se présentent. Elles conduisent, l'une et l'autre, au même carbure : l'éthyl-3-cyclohexène-1;

2^o Par suite de l'induction d'une charge sur le carbone 4, l'ion di ou tétrapolaire fournit du cyclohexadiène, C_6H_8 , et $Cl-Mg-Br$. Il y a eu simplement enlèvement d'hydracide halogéné à l'halogénure cyclohexénique. Spaeth (10) et de nombreux autres expérimentateurs ont signalé des réactions analogues;

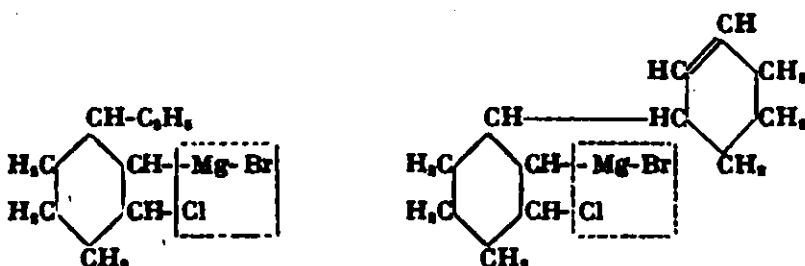
3^o La réaction d'échange, au moyen de laquelle s'interprète la formation par entraînement de certains magnésiens, est également possible ici. Elle correspond à la transformation de $C_6H_5.Mg-X$ en C_6H_5-X ; c'est-à-dire, dans le langage ionique, de $C_6H_5^-$ en $C_6H_5^+$. Le doublet provenant de $C_6H_5^-$, capté par l'ion tripolaire Cy^+ , le transforme en un ion tripolaire identique, mais à polarités exactement inversées, soit Cy^-



La combinaison des deux ions Cy^+ et Cy^- produit un carbure unique : le Δ_1 -cyclohexényl- Δ_2 -cyclohexène.



4° Favorisée par la présence d'un réactif à polarité prononcée tel qu'un magnésien, l'activation de la double liaison peut se manifester avant que celle de l'halogène soit réalisée. $C_2H_3^-$ attiré par le C^+ se fixe sur lui, tandis que $BrMg^+$ se porte sur le carbone voisin. Il en est de même pour $Cy-Mg-Br$. On obtient ainsi les deux produits d'addition :



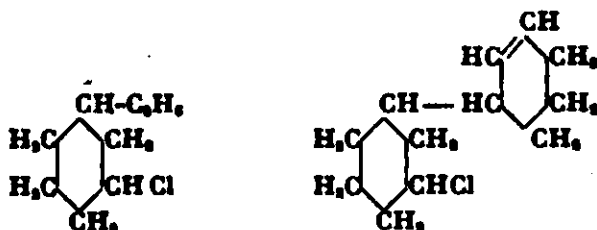
On peut s'attendre à ce que ces composés soient peu stables, et se détruisent spontanément, au moins en partie, avec formation de $Cl-Mg-Br$ et d'éthyl-3-cyclohexène-1, pour le 1^{er}; de bicyclohexényle pour le 2^e.

Cette décomposition sera sans doute rapide et totale si la température est suffisamment élevée, ou si la concentration est notable. La chaleur qu'elle dégage, entraînant une élévation de température, favorise cette décomposition, mais elle favorise aussi la réaction 2, c'est-à-dire la formation de cyclohexadiène et d'éthane.

L'élimination spontanée de $Cl-Mg-Br$ que je viens de faire intervenir est pleinement en accord avec les résultats expérimentaux concernant de nombreux dérivés dihalogénés, dont les halogènes sont portés par 2 carbones voisins; par exemple, avec la formation d'éthylène dans l'action sur le magnésium du dibromure d'éthylène; le monomagnésien tout d'abord formé perdant aussitôt Br_2Mg .

Dans le cas où la décomposition des magnésiens halogénés ne serait pas totale, l'action ultérieure de l'eau, en facilitant l'ionisation de $Br-Mg$ et de Cl , achèverait leur destruction, avec production des mêmes carbures éthyléniques. Il n'est pas impossible, toutefois, que l'hydrolyse intéresse uniquement $-MgBr$: il y aurait alors production de 2 carbures halogénés: le chloro-3-éthyl-1-cyclohexane, et le chloro-3- Δ_3 -cyclohexényl-2-cyclohexane.

En résumé, l'action du chloro-3-cyclohexène-1 sur le bromure d'éthylmagnésium donne naissance: à du cyclohexadiène-1.3, à de l'éthyl-3-cyclohexène-1, à du bicyclohexényle, et peut-être aussi aux deux dérivés halogénés précédents dans lesquels l'halogène appartient à un noyau cyclohexanique.



L'expérience confirme les vues théoriques présentées plus haut et, par un choix convenable des conditions : température, concentration, proportions respectives des corps réagissants, permet de favoriser plus spécialement une des réactions envisagées. Seuls, les deux dérivés halogénés que la dernière réaction est susceptible de fournir, n'ont pu être identifiés avec certitude, soit dans le distillat, soit dans le résidu que laisse la distillation des carbures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Halogéno-3-cyclohexènes-1. Le dérivé bromé a été préparé au début de mes recherches, en traitant par Br_2P le cyclohexène-1-ol-3; cet alcool résultait lui-même de l'oxydation du cyclohexène. J'appliquais à ce carbure la méthode de Riley, que Urion (II) venait d'utiliser avec le méthyl-1-cyclohexène-1.

Par la suite, l'addition de BrH au cyclohexadiène-1.3, m'ayant donné plus aisément, et avec un rendement meilleur, un bromure possédant les mêmes constantes que le premier, je fus amené à adopter uniquement cette dernière méthode, déjà utilisée pour BrH , par Crossley; pour ClH , par Hofmann et Damm, Courtot et Pierron (*loc. cit.*). Le cyclohexadiène-1.3 est lui-même obtenu par le procédé de Hofmann et Damm, amélioré par Truffault (12).

L'action sur ce diène de ClH ou BrH à -8° , fournit, avec un excellent rendement, l'halogénure cyclohexénique correspondant, à condition que l'hydracide soit rigoureusement sec. J'ai obtenu de très bons résultats en faisant traverser au gaz plusieurs longs tubes remplis de neige phosphorique et de ponce.

Les constantes de ces halogénures sont :

Chloro-3-cyclohexène-1. $E_u = 62^\circ$; $d_{40} = 1,080$; $n_{20} = 1,4860$; RM tr.: 32,47
th: 32,10.

Bromo-3-cyclohexène-1. $E = 80^\circ$; $d_{40} = 1,366$; $n_{20} = 1,5280$; RM tr: 35,40;
th: 35,00

L'iodo-3-cyclohexène-1 prend naissance dans une réaction d'échange qui sera étudiée plus loin. Mais, en raison de son altérabilité, il est impossible d'attribuer au liquide qui passe à la distillation à 95° sous 15 mm., d'autres constantes physiques définies. Je n'ai fait usage, dans la synthèse de dérivés cyclohexéniques, que des chloro et bromocyclohexènes, et le plus souvent, du premier seul de ces deux composés. Je rappelle en outre, que la température d'ébullition des dérivés halogénés en 1 ou 4 du cyclohexène est notablement inférieure à celle des dérivés en 3: par exemple, pour le dérivé bromé en 1 ou 4, 70° ou 74° sous 35 mm., au lieu de 80° pour le dérivé en 3.

D'une façon générale, l'on peut dire que, en milieu aqueux, l'ionisation de l'halogène et, par suite, l'hydrolyse de l'halogénure sont extrêmement faciles. Un apport d'ions OH^- les favorise. A la température ordinaire, NO_3Ag précipite instantanément Cl à l'état d'halogénure d'argent. En milieu non aqueux, les réactifs habituels des halogénures agissent inégalement: tandis que Cl

se laisse très facilement remplacer par un radical alcoxy ou acétoxy, il résiste à l'action de CNK, ou plutôt ne donne le dérivé normal qu'avec un très faible rendement, et ne fournit pas de magnésien normal dans les conditions habituelles.

Hydrolyse. Cyclohexène-1, ol-3. L'hydrolyse a été étudiée par Courtot et Pierron (*loc. cit.*). Elle est réalisée à 95 0/0 en 48 heures à 15°. Elle est pratiquement totale, après 75 minutes seulement, à 60-65°.

Effectuée avec une petite quantité d'une solution aqueuse de bicarbonate alcalin, elle fournit, après un jour de contact à la température du laboratoire, un liquide non miscible à l'eau, exempt de chlore. En soumettant ce dernier à une distillation fractionnée, on isole :

1° A 85°, sous 35 mm., un alcool cyclohexénique dont les constantes sont : $d_{20} = 0,984$, $n_{20} = 1,4820$. La phényluréthane fond à 107°. Cet alcool a été signalé tout d'abord par Brunei (13), qui indique : $E_{700} = 164-166^\circ$, avec décomposition. L'oxydation chromique de cet alcool, réalisée au sein même du milieu où il est engendré par hydrolyse, fournit comme l'ont montré Kœtz et Richter (14), la cyclohexène-1-one-3;

2° A 145° sous 40 mm., un éther-oxyde : $d_{20} = 0,972$, $n_{20} = 1,4963$, résultant de la déshydratation spontanée de l'alcool précédent. Ce composé a été signalé par Bedos et Ruyer (15) qui indiquent : $E_{15} = 123^\circ$, $d_{20} = 0,9753$, $n_{20} = 1,5037$.

Ces résultats identifient l'alcool avec le cyclohexène-1-ol-3.

Acétylation. Acétoxy-3-cyclohexène-1. L'hydrolyse du chloro-3-cyclohexène-1, au moyen d'acide acétique étendu, fournit un ester acétique. On obtient ce dernier, avec un rendement quantitatif, en mélangeant du chloro-3-cyclohexène-1 avec un excès d'une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique anhydre, et abandonnant à la température ordinaire. Il se produit rapidement un précipité. Après 24 heures, la précipitation étant achevée, on verse dans un excès d'eau. On entraîne ensuite au moyen d'un rapide courant de vapeur d'eau, ou bien on extrait à l'éther de la liqueur acétique diluée, puis lave la solution éthérée avec une solution de bicarbonate de sodium. Par distillation on isole l'ester acétique : $E_{90} = 83-84^\circ$, $d_{20} = 1,000$, $n_{20} = 1,4580$. Kœtz et Richter (*loc. cit.*) donnent : $E_{15} = 62^\circ$. La saponification par la baryte conduit à l'alcool cyclohexénique signalé plus haut.

Réalisée avec de l'acétate de sodium sec, employé seul, et à la température ordinaire, l'acétylation du chloro-3-cyclohexène-1 est fort incomplète, même après un long contact. A chaud, le rendement en ester reste faible; il y a mise en liberté de cyclohexadiène-1.3 ou de produits de condensation plus complexes.

Ethers-oxydes. Méthoxy- et éthoxy-3-cyclohexènes-1. La réaction s'effectue à froid. On mélange, peu à peu, à une solution de méthylate ou d'éthylate de sodium dans l'alcool correspondant, la quantité équivalente de chloro-3-cyclohexène-1. Rendement : 70 0/0. Ces deux éthers ont une odeur très pénétrante. Leurs constantes sont :

Méthoxy-3-cyclohexène-1. $E_{\text{max}} = 139^\circ$; $d_{20} = 0,910$; $n_{20} = 1,4580$; RM : 82,27; th : 83,88

2-thoxy-3-cyclohexène-1. $E = 150^\circ$; $d_{20} = 0,915$; $n_{20} = 1,4585$; RM : 87,80; th : 88,0

Action sur IK en milieu acétonique. On laisse en présence, à la température du laboratoire, pendant 3 jours, de l'iodure de potassium finement pulvérisé et une solution acétonique de chloro-3-cyclohexène-1. On a soin d'agiter fréquemment. Après décantation, on chasse le solvant, puis l'on distille sous pression réduite. Il passe, à 95° sous 15 mm., un liquide jaune-brun à odeur piquante, qui s'altère rapidement en libérant de l'iode. Il s'agit probablement de l'iodo-3-cyclohexène-1. Le dosage d'iode, effectué aussitôt, donne : 1 0/0 : 59,7; calc. pour C_6H_9I : 61,0.

Action sur les composés organomagnésiens.

Le mélange, à froid, de chloro-3-cyclohexène-1 en solution éthérée avec un organomagnésien, par exemple, le bromure d'éthylmagnésium, donne lieu à une réaction vive. Il se dégage un faible volume de gaz combustible, constitué surtout par de l'éthane. Son volume croît avec la température atteinte par la liqueur éthérée au cours de la réaction. Après le traitement habituel, on soumet à un fractionnement. On recueille, tout d'abord, une petite quantité de cyclohexadiène-1.3. On observe ensuite deux paliers :

1^{er} palier : $128-133^\circ$, carbure A.

2^o palier : $134-136^\circ$ sous 35 mm., carbure B.

Entre les deux paliers passe une faible proportion de produit halogéné. Un léger résidu, brun, visqueux, renfermant le plus souvent des traces d'halogène, subsiste dans le ballon à distiller.

Carbure A. — Il renferme du chlore. On l'en débarrasse, en partie, en le soumettant à un entraînement à la vapeur d'eau. Après séchage sur du sulfate de sodium, on élimine les dernières traces d'halogène par une ébullition prolongée en présence de sodium. Le carbure purifié a les constantes suivantes :

$E_{\text{max}} = 181^\circ$; $d_{20} = 0,810$; $n_{20} = 1,4490$

L'addition de brome à une solution chloroformique de ce carbure, maintenue à -10° , fournit un dibromure :

$E_{\text{max}} = 158^\circ$; $d_{20} = 1,590$; $n_{20} = 1,5382$. Br % 59,0; calc. 59,24

L'oxydation permanganique de ce carbure, réalisée à froid, avec une solution de MnO_4K_4 à 10 0/0, fournit un acide qui distille à 220° sous 15 mm. Recristallisé de l'éther, il fond à $48-49^\circ$. Dosage acidimétrique : $M=171$ (diacide), calc. 174. Diester méthylique $E_{\text{max}} = 155^\circ$.

L'oxydation nitrique fournit, en outre, de l'acide succinique : $F=185^\circ$. Ces caractères identifient le diacide isolé avec l'acide α -éthyladipique : $F=49^\circ$; et le carbure retiré de A₁ avec l'éthyl-3-cyclohexène-1. La formation d'acide α -éthyladipique, avec un rendement élevé, montre qu'il n'y a pas de migration de la double

liaison, tout au moins de façon appréciable, dans la réaction magnésienne.

Carbure B. — Le 2^e palier correspond à un carbure retenant des traces d'halogène, dont on le débarrasse par distillation sur du sodium. Après rectification, il distille à 127° sous 30 mm.; à 236°5-237°, sous la pression normale. $d_{20} = 0,924$; $n_{20} = 1,5083$. R. M. : 52,28; calc. pour un bicyclohexényle : 52,31.

Une détermination de masse moléculaire par cryométrie dans le benzène donne 160; cal. $C_{12}H_{18}$: 162.

L'hydrogénation catalytique de ce carbure a été effectuée à la température ordinaire, en présence de noir de platine. 4,52 g de carbure, en solution dans de l'hexane, ont fixé 1.210 cm³ (0°-76) d'hydrogène; th. pour 2 doubles liaisons : 1.250 cm³. Le produit d'hydrogénation, séparé du solvant et du catalyseur, possède les constantes suivantes :

$E_{20} = 135^\circ$; $n_{20} = 1,477$, très voisines de celles du bicyclohexyle.

L'existence de deux doubles liaisons est confirmée par l'addition de brome en solution chloroformique à -10° . Il y a fixation de deux mol-g de brome par mol-g de carbure. Le dérivé tétra-bromé obtenu, recristallisé du chloroforme, fond à 189-190°. Il est difficilement attaqué par la potasse alcoolique bouillante. L'éthylate de sodium, en solution dans un excès d'éthanol, le transforme en un tétrahydrobiphényle $C_{22}H_{18}$, dont les constantes sont : $E_{700} = 239^\circ$; $d_{20} = 0,985$; $n_{20} = 1,555$.

Le produit principal de l'oxydation nitrique ou permanganique du bicyclohexényle est un acide aisément soluble dans l'eau. l'acétone et l'éthanol; très peu soluble dans le benzène. Après plusieurs recristallisations dans l'eau, il fond à 190-191°. Il s'agit probablement du dicarboxy-5-6-décanoïque-1.10.

$C_{22}H_{18}O_4$. Cal. : C 49,65 H 6,20 P. M. 290 Tr. : 40,30 C 6,45 P. M. 291

La constitution admise pour ce tétracide s'accorde avec la formule symétrique à deux doubles liaisons en 2-3 et 2'-3', à laquelle on est conduit pour représenter le Δ_2 -cyclohexényle- Δ_2 -cyclohexène, d'après sa préparation synthétique.

Préparation de carbures Δ_2 -cyclohexéniques.

Le magnésien R-Mg-X est préparé comme d'ordinaire, avec, par exemple, 1/3 mol-g RX dans 150 cm³ d'éther. On a soin de décanter afin d'éliminer toute parcelle de magnésium non attaqué, et de doser (méthode de Job et Reich) la teneur en magnésien. Dans la solution étherée refroidie à 0°, ou au-dessous, — j'ai opéré le plus souvent à -12° environ, — on verse goutte à goutte la quantité équivalente de chloro-3-cyclohexène-1, en agitant constamment. Il ne tarde pas à se séparer deux couches. Quelquefois même, une masse gélatineuse envahit tout le liquide; mais il suffit d'ajouter de l'éther anhydre pour obtenir une solution à peu près limpide. On laisse ensuite revenir à la température du laboratoire, et l'on traite suivant la méthode habituelle.

Au fractionnement, il passe une petite quantité de cyclohexadiène-1.3 et de bicyclohexényle. Le carbure Δ_2 -cyclohexénique

recueilli est purifié comme je l'ai indiqué précédemment. Le rendement en ce carbure est d'environ 70 0/0 par rapport au cyclohexène monochloré mis en œuvre. Il est légèrement plus faible dans le cas où RX est l'iodure de méthyle.

Voici quelques-uns des carbures que j'ai isolés, et leurs constantes.

Méthyl-3-cyclohexène-1. $E_{700}=103-104^{\circ}$; $d_{20}=0,799$; $n_{20}=1,4432$. Godchot (*loc. cit.*) indiquent: $E_{700}=104^{\circ}$; $d_{14}=0,803$; $n_{14}=1,4459$.

Le dérivé d'addition dibromé formé en solution chloroformique à -10° a les constantes: $E_{20}=130^{\circ}$; $d_{20}=1,668$; $n_{20}=1,5370$. R. M.: 47,90; th.: 74,85.)

L'oxydation permanganique donne de l'acide α -méthyladipique, F— 63° .

Propyl-3-cyclohexène-1. $E_{100}=158^{\circ}$; $d_{20}=0,821$; $n_{20}=1,4515$.

Isopropyl-3-cyclohexène-1. $E_{100}=150^{\circ}$; $d_{20}=0,820$; $n_{20}=1,4510$.

N-butyl-3-cyclohexène-1. $E_{100}=178^{\circ}$; $d_{20}=0,880$; $n_{20}=1,4580$.

Benzyl-3-cyclohexène-1. $E_{20}=150^{\circ}$; $d_{20}=0,957$; $n_{20}=1,5860$.

Phényl-3-cyclohexène-1. $E_{100}=285^{\circ}$; $d_{20}=0,967$; $n_{20}=1,5440$.

Le dérivé dibromé de ce dernier carbure distille à 196° , sous 30 mm., en subissant une décomposition partielle; $n_{20}=1,588$. Recristallisé de sa solution dans l'éthanol, il fond à $111-112^{\circ}$.

Dosage de brome: calc.: 50,3 0/0; tr.: 50,1. Traité par l'éthylate de sodium en solution dans l'éthanol, ce dérivé bromé fournit un phénylcyclohexadiène fondant à 66° , après recristallisation de l'éthanol. Ce dernier diène est sans doute identique au carbure décrit par Knoevenagel (16).

L'oxydation du phénylcyclohexène, effectuée au moyen de MnO_4K à 10 0/0, fournit, après concentration du filtrat, et extraction à l'éther, un solide jaunâtre qu'on lave avec un peu de benzène froid. Le résidu recristallisé de l'eau bouillante fond à 132° . Un titrage acidimétrique indique, en supposant qu'il s'agit d'un diacide, un P. M.=223. Ces caractères identifient l'acide étudié avec l'acide α -phényladipique: F— $132-133^{\circ}$ (d'après F. H. Case) (17); P. M.=222.

La solution benzénique, évaporée à sec, abandonne un léger résidu. Un titrage et le point de fusion caractérisent l'acide ainsi isolé comme étant l'acide β -phénylvalérianique. F= 58° ; P. M.—calc. 180, tr. 178.

Préparation du Δ_1 -cyclohexényl- Δ_1 -cyclohexène.

Dans 500 cm³ d'éther anhydre, on met en présence 10 g de magnésium et 2 à 3 cm³ de bromure d'éthyle. Après environ 1/4 d'heure, la formation du magnésien étant avancée, on verse, goutte à goutte, en agitant vigoureusement, un mélange de 50 g de chloro-3-cyclohexène-1, et de 20 g de bromure d'éthyle. Une vive réaction se produit aussitôt, qu'il est nécessaire de modérer en refroidissant au moyen d'eau glacée. L'addition du mélange terminée, — ce qui réclame une heure environ, — le contenu du ballon a pris l'aspect d'une gelée. On continue d'agiter pendant une heure, l'éther étant porté à l'ébullition. Le magma épais se résout, peu à peu, en un fin précipité d'halogénure de magnésium.

(Suite au prochain fascicule.)

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Mémoire **A. BERLANDE** (*Suite et fin*).

Après le traitement habituel, on recueille :

A 70-80°, 1 à 2 g de cyclohexadiène-1.3;

A 130° environ, 4 à 5 g d'éthyl-3-cyclohexène-1, accompagné de chloro-3-cyclohexène-1 inaltéré;

A 132-134° sous 35 mm., 25 g environ de bicyclohexényle à peu près pur; soit un rendement de 75 0/0, par rapport au chlorocyclohexène mis en œuvre.

Addition aux halogénures cyclohexéniques de composés organomagnésiens.

Au cours des 2 réactions magnésiennes mises en œuvre précédemment, on observe la formation de quantités souvent importantes de produits semi-solides, rappelant par leur aspect et leur solubilité assez faible dans l'éther, les produits d'addition observés dans de nombreuses autres réactions magnésiennes. Leur isolement n'a pu être réalisé; dans les conditions où ils apparaissent, et même à -15°, ils se détruisent partiellement avec mise en liberté d'halogénure magnésien. Le dosage du magnésien normal que renferme le milieu réactionnel, effectué par la méthode de Job et Reich, et par celle de Gilman, conduit à des résultats peu différents. Ces complexes présentent, d'ailleurs, un caractère magnésien atténué: CO₂ sec est sans action; l'eau les décompose, mais la réaction est peu vive, et elle fournit, sans addition d'acide, une liqueur limpide.

Il me paraît fort probable, bien que leur existence ne puisse être établie avec certitude, que les deux complexes signalés dans la 1^{re} partie de ce travail, le deuxième, notablement moins soluble dans l'éther que l'autre, prennent naissance dans les réactions que j'ai effectuées. Ils se détruiraient, en partie tout au moins, spontanément; pour le reste, grâce à l'action ionisante de l'eau, en donnant un halogénure magnésien et non un sel basique. J'ajoute qu'il ne s'agit pas d'une hypothèse destinée à expliquer certains résultats anormaux de la réaction magnésienne; la théorie ionique en rend compte.

- (1) GODCEOT, MOUSSERON et GRANGER, *C. B.*, 1934, **198**, 480. — (2) MARKOWNIKOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1905 [3], **34**, 220. — (3) SENDRENS, *C. R.*, 1912, **154**, 1169. — (4) CROSSLEY, *J. Chem. Soc. London*, 1904, **85**, 1422. — (5) HOFMANN et DAMM, *Schlesisches Kohlenforschungs-institut. Centr. Bl.*, 1926, **1**, 23. — (6) COURTOT et PIERRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 [4], **45**, 288. — (7) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 1928 [10], **10**, 126. — (8) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], **47**, 834. — (9) TIFFE-NEAU, *C. R.*, 1914, **159**, 771. — (10) SPAETH, *Monatsch.*, 1913, **48**, 1965. — (11) URION, *C. R.*, 1934, **199**, 363. — (12) TRUFFAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1934 [5], **1**, 398. — (13) BRUNEL, *Ann. Chim.*, 1905, **5**, 273. — (14) KETZ et RICHTER, *Journ. f. prakt. ch.*, 1924, **111**, 273. — (15) BEDOS et RUYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 507. — (16) KNOEVENAGEL, *Ann. Chem.*, 1895, **289**, 168. — (17) F. H. CASE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2927.

N° 69. — Action des oxydants sur les oxydes et les sulfures à la température ordinaire; par E. MONTIGNIE.

(22.10.1941).

Dans deux mémoires précédents (1) (2), nous avons étudié l'action d'une solution diluée de permanganate sur les oxydes et les sulfures. Continuant l'étude de l'action des oxydants, nous avons pu constater, qu'en général, ceux-ci attaquent la plupart de ces composés dès la température ordinaire.

Nous étudierons successivement les oxydants suivants :

1° Brôme; 2° Solution alcaline de ferricyanure de potassium; 3° Solution de persulfate de potassium; 4° Solution alcaline d'argent; 5° Solution hydrosulfurique d'anhydride vanadique.

1° Brôme.

Étudions d'abord l'action du brôme sur les oxydes.

On connaît depuis longtemps déjà l'action du brôme sur les oxydes des métaux alcalins. Les oxydes des métaux alcalins-terreux et l'oxyde de magnésium sont progressivement attaqués en donnant des composés d'addition; ceci a lieu en particulier pour CaO et MgO. Dans le cas de l'oxyde de strontium, le composé d'addition est partiellement détruit avec formation de bromate de strontium. Pour l'oxyde de baryum, on obtient du bromate par suite de la décomposition de l'oxyde de brôme Br_2O , comme l'a montré Pierron (3). L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 donne à la fois du bromure et de l'oxybromure; ce dernier se forme par l'action de l'oxyde de brôme sur l'oxyde de bismuth :

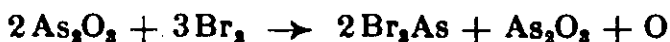


L'oxyde d'argent est attaqué partiellement avec dégagement de chaleur en donnant du bromure d'argent.

Le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 , donne par agitation au bout de quelques jours un peu de bromure Br_2Cr .

Alors que le brôme ne réagit pas sur l'oxyde cuivrique, il se forme avec l'oxyde cuivreux Cu_2O , du bromure cuivrique. La réaction est limitée, l'oxyde cuivreux passe à l'état d'oxyde cuivrique et la réaction cesse.

L'anhydride arsénieux vitreux ou octaédrique réagit facilement en donnant une solution accompagnée d'un dégagement de chaleur; par refroidissement, il se dépose des cristaux d'anhydride arsénique :



On a donc une réaction analogue à celle du chlore sur le même anhydride. De même, l'anhydride antimonieux donne du bromure d'antimoine et de l'anhydride antimonique.

Les oxydes d'étain, de cobalt donnent partiellement naissance aux bromures correspondants.

L'oxyde mercurique jaune ou rouge est facilement attaqué par le brôme en donnant de l'hypobromite et du bromure mercu-

(1) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5-6, 1425. — (2) E. MONTIGNIE, *loc. cit.*, 1939, 5-6, 1191. — (3) PIERRON, *loc. cit.*, 1939, 6-6, 1054.

rique. L'hypobromite instable se transforme en bromate comme l'a montré Pierron (4).

Le tétroxyde de vanadium V_2O_4 est attaqué avec formation de bromure de vanadium, on n'obtient pas de pentoxyde.

L'oxyde cérique est partiellement transformé en bromure.

Comme les oxydes d'arsenic et d'antimoine, les oxydes inférieurs du manganèse, MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 sont rapidement transformés en bioxyde MnO_2 . De même, l'oxyde de plomb PbO donne l'oxyde PbO_2 brun rouge. Vauquelin avait déjà signalé cette action du brôme sur l'oxyde de plomb comme mode de préparation de PbO_2 .

Le bioxyde de tellure donne partiellement de l'anhydride tellurique.

Le brôme est sans action sur les oxydes d'aluminium, de fer, du nickel, de zinc, de titane, d'uranyle, de cuivre, de sélénium, de molybdène, de tungstène.

Par conséquent, dans l'action du brôme sur les oxydes à la température ordinaire, nous avons :

1° Certains oxydes qui sont transformés en bromures, oxybromures, bromates. Tels sont les oxydes : BaO , SrO , Bi_2O_3 , Ag_2O , Cr_2O_3 , Cu_2O , HgO , V_2O_5 , CeO_2 , pour lesquels il se forme transitoirement de l'oxyde de brôme Br_2O .

2° Certains oxydes donnent des oxydes supérieurs, tels sont : As_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , les oxydes inférieurs du manganèse.

3° Un bon nombre d'oxydes ne sont pas attaqués.

Étudions maintenant l'action du brôme sur les sulfures.

Le brôme réagit à la température ordinaire sur la plupart des sulfures en donnant du bromure de soufre et le bromure correspondant.

La réaction est plus ou moins vive; elle a lieu avec un dégagement notable de chaleur avec les sulfures suivants : mercure, bismuth, plomb, cadmium, fer, arsenic, étain, antimoine.

Pour un métal divalent R , la réaction générale est la suivante :



Certains sulfures ne sont attaqués qu'avec un faible dégagement de chaleur; ce sont les sulfures de molybdène, de vanadium, d'uranyle, de manganèse, de nickel, de cobalt.

Avec le sulfure de vanadium on obtient le bromure BVr_2 :



Le sulfure de molybdène donne le bromure de molybdyle $MoOBr_2$ instable. Les sulfures de zinc, de tungstène, cuivreux ne sont pas attaqués par le brôme à la température du laboratoire.

Certains sulfures donnent à la fois du bromure et du bromosulfure, par action secondaire du bromure formé sur le sulfure initial.

Le sulfure d'antimoine donne le bromosulfure $SbSBr$ composé rouge brun insoluble dans le sulfure de carbone, alors que le bromure d'antimoine y est bien soluble :



Ce bromosulfure provient de l'action secondaire du bromure d'antimoine sur le sulfure d'antimoine :



De même, le sulfure de bismuth Bi_2S_3 donne du bromure et du bromosulfure, le bromure domine dans la réaction.

De ces actions du brôme sur les oxydes et les sulfures nous pouvons conclure que d'une manière générale les sulfures sont pour la plupart attaqués par le brôme alors que les oxydes, en particulier ceux des 2^e et 3^e groupes des cations, ne réagissent pas avec ce métalloïde.

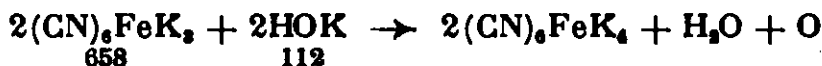
Cette attaque plus aisée des sulfures se manifeste également avec des oxydants tels que le ferricyanure de potassium, les persulfates alcalins, la solution alcaline d'argent.

2^o Solution alcaline de ferricyanure de potassium.

On connaît depuis longtemps déjà l'action d'une solution alcaline de ferricyanure de potassium sur les sulfures solubles. Cette réaction a été appliquée au dosage des sulfures solubles par Charlot (5) :



En utilisant la solution suivante correspondant à l'équation :



Ferricyanure de potassium	12 g
soit : Potasse caustique pure.....	8 g
Eau q. s. p.	500 cm ³

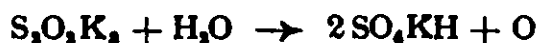
on obtient à froid une réaction très rapide avec la plupart des sulfures, en particulier avec ceux de bismuth, zinc, plomb. On a la réaction suivante :



Tous les sulfures sont attaqués dès la température du laboratoire en libérant tout leur soufre en même temps que se forme le ferrocyanure correspondant. Dans le cas des sulfures de cuivre et de molybdène, ces derniers donnent des composés rouge brun, ce sont les ferrocyanures de cuivre et de molybdène.

3^o Solution de persulfate de potassium.

La réaction d'oxydation est la suivante :



Elle est rapide pour les sulfures de cuivre, de fer, de manganèse, de cobalt, d'arsenic et d'antimoine. Les autres sulfures sont lentement oxydés à la température ordinaire; il se forme des

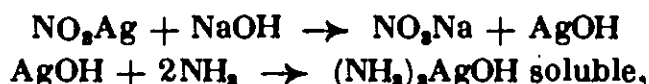
(5) CHARLOT, *loc. cit.*, 1939, 8, 1447.

sulfates, sauf pour les sulfures d'arsenic, d'antimoine, d'uranyle, de molybdène, de tungstène, de vanadium qui donnent les oxydes correspondants.

Dans le cas du sulfure d'argent on obtient d'abord du sulfate d'argent soluble qui catalyse la décomposition du persulfate en libérant de l'oxygène ozonisé bleuissant nettement le papier iodoamidonné. Il n'y a pas de formation de peroxyde d'argent.

4° *Solution alcaline d'argent.*

On emploie la solution suivante : on dissout 12 g de nitrate d'argent dans un litre d'eau, on ajoute 20 g de lessive de soude à 25 0/0 et 50 cm³ d'ammoniaque. On prélève 50 cm³ de cette solution à laquelle on ajoute 1 g de sulfure.



On observe une réaction très rapide avec les sulfures de cuivre de plomb, de zinc :



Il n'y a en solution ni argent ni autre métal ; l'argent précipite sous forme de sulfure et on obtient l'oxyde correspondant.

Les sulfures de cuivre, de nickel, de cobalt donnent des solutions bleues de composés ammoniés.

Tous les sulfures réagissent à la température du laboratoire sur la solution alcaline d'argent en donnant du sulfure d'argent.

5° *Solution hydrosulfurique d'anhydride vanadique.*

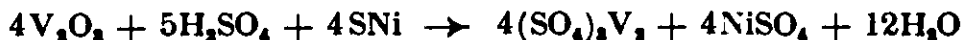
On dissout à chaud 1 g d'anhydride vanadique dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et on verse cette solution dans l'eau q. s. p. 100 cm³.

Nous n'étudions seulement que les sulfures non attaqués par les acides à la température ordinaire.

Les sulfures de plomb, de bismuth réagissent rapidement en réduisant l'anhydride vanadique en cation vanadyle bleu VO⁺⁺ :



Les sulfures de cuivre et de nickel donnent presque instantanément le cation vanadique vert V⁺⁺⁺ :



Les autres sulfures sont réduits très lentement en colorant la solution en bleu. La réaction est nulle pour les sulfures stannique, de tungstène et d'uranyle.

Comme nous venons de le constater les sulfures sont facilement décomposés, même par les oxydants faibles, surtout si l'on opère en milieu alcalin. En particulier, la solution alcaline d'argent les décompose tous avec formation de sulfure d'argent.

Conclusion. — L'action du brome sur les oxydes nous a montré qu'un certain nombre de ces composés ne réagissait pas, qu'il y avait pour d'autres une oxydation. Les sulfures sont géné-

ralement mieux attaqués par le brôme que les oxydes. Les solutions alcalines d'oxydants relativement faibles suffisent pour oxyder totalement les sulfures dès la température ordinaire.

Laboratoire de l'Auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.

N° 70. — Etude du tritellurure de phosphore ; par E. MONTIGNIE.

(15.1.42.)

Étude du système tellure-phosphore. Obtention du tritellurure. Ses propriétés. Comparaison avec les tellurures d'arsenic et d'antimoine.

L'étude thermique de l'action du phosphore sur le tellure n'est pas mentionnée dans la littérature chimique; cependant on connaît les composés du tellure avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, ces corps répondent à la formule M_2Te_3 ou $M = As, Sb, Bi$.

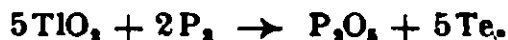
Nous nous sommes demandés pourquoi cette étude n'avait pas été tentée mais dès nos premières recherches nous avons été arrêtés par l'impossibilité de déterminer les points de fusion des mélanges de compositions variables dont nous voulions poursuivre l'étude méthodique. En effet, les composés obtenus chauffés à l'air libre perdent d'abord du phosphore sous forme de P_2O_5 puis il y a inflammation et on obtient un résidu de tellure. En chauffant en tube fermé, du phosphore blanc distille et il reste du tellure, sans que l'on puisse observer un point de fusion nettement défini.

Si on compare les points d'inflammation des différents mélanges on constate que l'on obtient un minimum 310° pour une teneur en phosphore de 8 0/0 et un maximum 330° correspondant à 13,95 0/0 de phosphore, c'est-à-dire pour le composé P_3Te_3 , tritellurure de phosphore $P_3Te_3 = 444,87$. P 0/0 : 13,95. Pour les mélanges de compositions variables compris entre 0 et 8 0/0 de phosphore, il se dépose du tellure et du tellurure. Le tellurure entre en solution solide dans le tellure. De 8 à 13,95 0/0, il se déposerait du tritellurure mêlé d'entectique. A 13,95 0/0 de phosphore apparaît le composé défini P_3Te_3 . Pour les teneurs supérieures on obtient du tellurure et du phosphore non combiné.

Le tritellurure de phosphore s'obtient facilement en chauffant en tube scellé à 320° pendant 1 heure du phosphore blanc avec du tellure pur pulvérisé, le phosphore étant en léger excès. On laisse refroidir lentement, on lave au sulfure de carbone et on sèche.

La méthode de préparation par action directe du phosphore rouge sur le tellure fondu est mauvaise; outre la perte de phosphore observée, on constate une dissociation notable du tritellurure. Il est donc nécessaire d'opérer avec du phosphore blanc en tube scellé dans les limites de durée de chauffe et de température indiquées.

On peut encore obtenir le tritellurure en chauffant vers 200° du bioxyde de tellure avec du phosphore rouge. Il se forme rapidement de l'anhydride phosphorique et du tellure :



Quand la réaction brutale est terminée, on introduit tout le contenu du petit creuset dans un tube scellé et on chauffe comme précédemment vers 330°, on obtient ainsi P_3Te_3 .

Analyse : Trouvé	P	18,92	Te	85,95
Calculé $P_3Te_3 = 444,87$		18,95		86,05

P_3Te_3 est un composé noir, cassant, de densité 4,131 à 15°; insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone.

Inaltérable à l'air sec, il se décompose lentement à l'air humide en libérant de la phosphine, PH_3 .

Chauffé à l'air libre, il perd d'abord du phosphore sous forme de fumées blanches d'anhydride phosphorique, puis il brûle à 330° avec une flamme brillante en laissant un résidu de globules de tellure. En tube fermé, il se décompose sans inflammation en phosphore blanc qui distille et en tellure pur. Son point de fusion ne peut être déterminé par suite de sa décomposition. Le tritellurure de phosphore chauffé pendant 6 heures à 330° se dissocie en tellure et phosphore; on obtient du phosphore blanc et du phosphore rouge, un culot de tellure contenant un peu de tritellurure, du tritellurure non décomposé; la dissociation atteint 30 0/0 du produit; elle est fonction de la température et du temps de chauffe.

Le brome réagit violemment; l'eau de brome l'oxyde lentement à froid en donnant du bioxyde TeO_3 .

L'iode en solution sulfocarbonique réagit dès la température ordinaire en donnant le tritellurure diiodé $P_3Te_3I_2$; nous étudierons plus loin cette réaction.

Le soufre réagit sur le tritellurure de phosphore en donnant du pentasulfure de phosphore et du tellure :

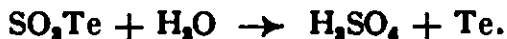


Le carbone, au rouge, libère d'abord du phosphore et laisse un résidu de tellure.

L'acide chlorhydrique ne réagit pas. L'acide azotique étendu l'attaque avec mise en liberté de phosphine :



L'acide sulfurique concentré et chaud le détruit en donnant de l'anhydride sulfureux et la solution se colore en rouge carmin par suite de la formation de sulfoxyde $TeSO_3$; par addition d'eau, il se sépare du tellure :



La solution aqueuse de potasse à 30 0/0 donne à chaud une coloration rouge violacée, due à la formation de tellurure de potassium, on obtient en même temps de l'acide phosphoreux; par addition d'eau on précipite du tellure et la coloration disparaît :



La solution aqueuse de carbonate de soude ne réagit pas; de même celle de cyanure de potassium.

P_2Te_3 réduit le permanganate de potassium, le bichromate en milieu sulfurique jusqu'au sel de chrome. Les sels ferriques sont réduits à l'état de sels ferreux, ceux de mercure à l'état de calomel puis en mercure. La solution d'azotate d'argent alcaline donne à chaud un précipité d'argent. La liqueur de Fehling est décolorée dès la température ordinaire. La solution aqueuse de persulfate de potassium est réduit à froid à l'état de sulfate.

Le tritellurure de phosphore est donc un réducteur énergique.

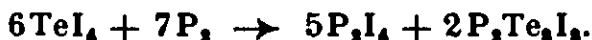
Mélangé au chlorate de potasse, il ne détone pas sous le choc du marteau. Il ne s'unit pas aux tellures pour donner des sels doubles comme dans le cas des séléniures de phosphore.

Nous avons dit plus haut que l'iode réagissait sur le tritellurure; on obtient facilement une tellure diiodé par addition d'iode en proportion théorique, l'iode étant en solution dans le sulfure de carbone; au bout de 2 ou 3 jours à la température du laboratoire, on observe une décoloration et on recueille un composé noir qui est le diiodure :

Analyse Trouvée	I 36,80
Calculé pour $P_2Te_3I_2$: 698,71	I 36,82

Ce composé est insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, légèrement soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

On peut aussi l'obtenir en faisant agir le phosphore blanc en milieu sulfocarbonique sur le tétraiodure de tellure; on opère à la température du laboratoire en laissant en contact 7 ou 8 jours et en agitant de temps en temps. On observe la réaction suivante :



Le diiodure se sépare facilement de l'iodure de phosphore qui est très soluble dans le sulfure de carbone.

Nous avons essayé de faire agir le tellure précipité sur une solution sulfocarbonique de triiodure de phosphore; il y a décoloration assez rapide de la solution mais on n'obtient que du tétraiodure de tellure et de l'iodure de phosphore suivant l'équation :



Un essai de synthèse directe à partir du phosphore, du tellure et de l'iode a été tenté en chauffant à 300° pendant 3 heures en tube scellé. On constate que la réaction entre l'iode et le phosphore débute dès la température ordinaire; la réaction se poursuit suivant l'équation précédente et on n'obtient finalement qu'un mélange d'iodures de phosphore et de tellure sans formation de tritellurure diiodé.

Le diiodure est un composé noir bien cristallisé sous le microscope où il apparaît en petits prismes groupés. Il libère de l'iode dès la température ordinaire et redonne de ce fait, avec le temps, le tritellurure initial.

Chauffé, il perd de l'iode, se sublime sans fondre dès 120° . On observe un départ d'iodure de phosphore et on obtient un résidu de tellure et de tellure de phosphore.

Il est détruit par l'acide azotique concentré et chaud avec mise en liberté d'iode et formation d'acides tellurique et phosphorique.

Il n'est pas attaqué par la solution aqueuse de carbonate de soude; la solution de potasse à 30 0/0 donne à chaud une colora-

tion rouge violacée fugace due à la formation de tellurure de potassium :



La solution de permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique est décolorée instantanément à froid.

Le diiodure fixe de l'iode en solution sulfocarbonique sans donner naissance à un composé bien défini; avec le temps, dès la température du laboratoire on constate une perte progressive d'iode et on retourne ainsi au tritellurure diiodé puis au tritellurure de phosphore.

Le tritellurure de phosphore jouit des mêmes propriétés chimiques que les composés analogues de l'arsenic et de l'antimoine : As_2Te_3 , Sb_2Te_3 .

Sous l'action de l'acide azotique étendu As_2Te_3 libère facilement de l'arsine AsH_3 ; la réaction est plus lente pour Sb_2Te_3 qui libère de l'hydrogène antimonié.

L'acide sulfurique concentré et chaud attaque les deux tellurures précédents en donnant une solution rouge carmin et dégagement d'anhydride sulfureux comme dans le cas du tritellurure de phosphore.

La solution de potasse à 30 0/0 donne dans les deux cas une coloration rouge violacée.

Le permanganate réduit facilement à chaud As_2Te_3 , la réaction est plus lente pour Sb_2Te_3 . De même la solution alcaline d'argent donne avec As_2Te_3 une réduction rapide, elle est lente pour le composé antimonié. La liqueur de Fehling à la température du laboratoire est lentement décolorée par les deux tellurures, la réaction est moins rapide qu'avec le tellurure de phosphore.

L'iode en solution sulfocarbonique donne avec As_2Te_3 et Sb_2Te_3 des composés diiodés $\text{As}_2\text{Te}_3\text{I}_3$ et $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{I}_3$.

L'analogie est donc complète entre les trois triellurures, de phosphore, d'arsenic, d'antimoine.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 71. — Recherches sur des composés organométalliques.

III. Contribution à l'étude des combinaisons obtenues par condensation des hydroxydes d'éthyl- et de dodécylmercure avec les mercapto-acides, par P. RUMPF.

(27.2.42).

En vue d'un examen comparatif de leurs possibilités d'utilisations comme agents bactéricides, préparation des acides éthylmercurimercapto-8-naphtolique-1, éthylmercurimercapto-2-méthyl-4-thiazole-carboxylique-5, éthyl- et dodécylmercurithio-salicylique, éthylmercurimercapto-2-dodécanolique-1, dodécylmercurimercapto-acétique.

En 1926, Kharasch (1) a constaté que les mercapto-acides se condensent aisément en milieu aqueux, de préférence alcalin, avec les cations fournis par un métal polyvalent, faiblement électropositif, directement lié à un ou à plusieurs atomes de carbone :



Seule, la série des organomercuriques a été sérieusement étudiée.

Les sels alcalins obtenus sont, le plus souvent, solubles dans l'eau et beaucoup moins toxiques que les sels d'alcoyl- ou d'aryl-mercures dont ils dérivent. Ils possèdent des propriétés germicides utilisables en thérapeutique. Kharasch, puis Waldo (2) ont caractérisé et sommairement décrit une foule de dérivés nouveaux, carboxyliques ou sulfoniques, gras ou aromatiques. Quelques années plus tard, fut breveté l'emploi de produits analogues possédant un noyau benzoxazole ou benzimidazole (3) (4). Les composés les plus intéressants seraient ceux du type suivant, particulièrement stables :

$\text{R}-\text{Hg}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2-\text{Na}^+$, où R représente un groupement alcoyle à 1, 2 ou 3 atomes de carbone (5).

Le sel de sodium de l'acide éthylmercurithiosalicylique est utilisé aujourd'hui dans divers pays, sous le nom de *merthiolate*, comme antiseptique externe, particulièrement actif vis-à-vis des infections staphylococciques (6). Il serait doué de propriétés cicatrisantes liées à la présence de l'atome de soufre (7), et d'une certaine activité contre la lèpre (8), mais gênerait considérablement la croissance des tissus *in vitro* (9). On a maintes fois recommandé son emploi comme agent de conservation des préparations biologiques (10) (11) (12) (13). Il ne paraît pas pouvoir donner en injections les résultats que permettait d'espérer l'action constatée *in vitro* ou sur des plaies (14). Voir cependant : (15).

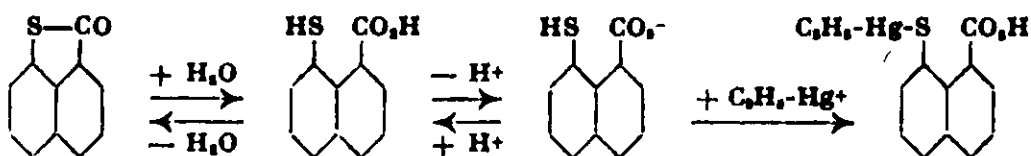
Kharasch a proposé l'addition de diverses amines, pour pallier à la mauvaise conservation des solutions aqueuses de merthiolate, en présence d'air (16). Un mode de stabilisation, particulièrement efficace consiste à ajouter une certaine quantité d'un acide alcoylmercurimercapto-2-pyridine-carboxylique-5 (17).

J'ai pensé qu'il serait intéressant de comparer au merthiolate quelques alcoylmercurimercapto-acides encore inconnus. Le succès des recherches chimiothérapiques de ces dernières années permet en effet de formuler maintenant des hypothèses de travail capables d'orienter notre choix vers des molécules de structure déterminée.

Le pouvoir microbicide du merthiolate, nettement plus élevé que celui des composés isomères, ne serait-il pas dû à une influence mutuelle des groupements éthylmercurimercapto et carboxylique, en *ortho*? Ne pourrait-on renforcer l'action favorable du noyau benzénique en le remplaçant par un système cyclique de caractère aromatique plus prononcé? Pour essayer de répondre à ces deux questions, j'ai condensé l'hydroxyde d'éthylmercure avec le mercapto-8-naphtoate-1 de sodium. On observe, en effet, dans ce composé, entre les 2 groupements en position *péri*, une profonde interaction qui se traduit, par exemple, par la formation réversible de thiolactone, lorsqu'on cherche à isoler l'acide de la solution aqueuse d'un de ses sels alcalins (18).

J'ai préparé cette thiolactone en fondant directement l'acide bromo-8-naphtolique-1 avec un excès de sulfhydrate de potassium, en présence de poudre de cuivre. Le procédé utilisé diffère assez peu de celui qui a été breveté par Cassella, pour la

fabrication de l'acide thiosalicylique à partir de l'acide chlorobenzolique (19). Un tel chauffage en vase ouvert entraîne visiblement des pertes par sublimation; le rendement qui n'a pas dépassé 40 0/0, pourrait certainement être amélioré. — Cf. (20).



Rappelons que la thiolactone périnaphtholque est transformable en un thio-indigoïde de la série du naphthalène (18). La facilité avec laquelle elle a été obtenue ici conduit à penser que ce colorant de cuve pourrait constituer un bon débouché pour l'acénaphène.

Le blocage du groupement thiophénol par un radical éthylmercure fournit un acide qui se dissout aisément, à froid, dans le carbonate de soude dilué et dont le sel de sodium est d'une stabilité comparable à celle de l'éthylmercurithiosalicylate.

On sait à quels remarquables résultats l'étude de dérivés de la pyridine et du thiazole a conduit récemment la sulfamidothérapie. Les propriétés particulières des acides alcoylmercurimercaptopyridine-carboxyliques ont déjà été signalées (17). Le présent travail comporte une mise au point de la préparation de l'acide éthylmercurimercapto-2-méthyl-4-thiazole-carboxylique-5.

D'après S.-J. Cohen (22), l'acide éthylmercurimercapto-acétique arrête le développement d'une culture de bacilles de Koch à la dilution du cinq cents millièmes, alors que la dose mortelle minima est de 0,03 à 0,04 g par kg pour le cobaye blanc. Le merthiolate lui-même est actif *in vitro* (23). On a affirmé qu'il n'avait pas, en injections, d'influence sur la tuberculose, mais il paraît avoir été confondu, dans ce travail, avec l'éthylmercurithiosulfate de sodium (24).

On peut se demander si des résultats plus nets ne seraient pas obtenus avec des composés à longue chaîne, capables d'émulsionner ou de franchir la couche cireuse qui protège les bacilles acidorésistants, comme c'est vraisemblablement le cas pour le N¹-dodécanylsulfamide dont l'action a été dernièrement mise en évidence (25). D'où l'intérêt d'une comparaison du sel de sodium de l'acide éthylmercurimercapto-2-benzolique-1 avec ceux des acides dodécylmercurimercapto-2-benzolique-1 et éthanoïque : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-Hg-S-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{Na}$ et $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-Hg-S-CH}_2\text{-CO}_2\text{Na}$; et avec un isomère de ce dernier dans lequel la longue chaîne ne soit pas fixée sur l'atome de mercure, l'éthylmercurimercapto-2-dodécanoate-1 de sodium : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-SH-(-S-Hg-C}_2\text{H}_5\text{)-CO}_2\text{Na}$.

Les disulfures et les mercaptans qui résultent du remplacement d'un hydrogène en α dans la molécule des acides gras à 12 ou 14 carbones fournissent d'ailleurs des savons de soude très solubles et fortement antiseptiques (26).

Malgré leur masse moléculaire élevée, les sels de sodium de tous ces acides organomercuriques sont suffisamment solubles dans l'eau pour permettre une étude de leurs propriétés bactéricides. Ceux d'entre eux qui possèdent une longue chaîne hydrocarbonée constituent de véritables savons; leurs solutions mousseuses sont opalescentes aux grandes concentrations.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide éthylmercurimercapto-8-naphtolique-1. $C_{13}H_{11}O_2SHg$.

Acide bromo-8-naphtolique-1. — 125 g d'acénaphtène ont donné, par oxydation chromique selon la méthode de Graebe (27), 136 g d'acide naphthalique qui ont fourni 123,5 g d'acide bromo-8-naphtolique-1 pur, après mercuration, traitement par le brome en milieu acétique et cristallisation dans le benzène (28).

Thiolactone périnaphtolique. — On brasse intimement, dans un creuset de fer, 25,1 g (0,1 mol.) d'acide bromonaphtolique, 0,25 g de sulfate de cuivre, 0,2 g de bronze de cuivre et le sulfhydrate de potassium obtenu en saturant par un courant d'hydrogène sulfuré 56 g de potasse dans 100 g d'eau et en évaporant à feu nu jusqu'à consistance pâteuse. Le récipient métallique est chauffé progressivement au bain d'air. On remue fréquemment avec une tige de cuivre, pour faciliter le départ de l'eau; puis on continue à chauffer jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans le mélange marque 170°. Après refroidissement, la masse friable jaune est reprise par 500 cm³ d'eau et subit une courte ébullition avec 1 g de noir animal. La liqueur filtrée, traitée par un excès d'acide chlorhydrique, abandonne un volumineux précipité brun qui est lavé à l'eau et séché. Après un quart d'heure d'ébullition avec 1 g de noir animal, dans 450 cm³ d'alcool à 95°, on filtre à nouveau et on chasse l'alcool au bain-marie. Le résidu est purifié par une ou deux dissolutions dans 200 cm³ d'alcool à 70° bouillant; un peu de soufre est éliminé par filtration et on recueille, après refroidissement, 7,5 g de belles aiguilles jaune d'or qui constituent la thiolactone pure. F : 145°.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — La base organométallique ne réagit pas convenablement avec la thiolactone et il convient de la mettre en présence d'une solution préexistante du sel de sodium du mercapto-acide.

On dissout, à froid, 2,65 g de chlorure d'éthylmercure dans 4 cm³ d'alcool, 6 cm³ d'eau et 1,2 cm³ de soude 10 N. On introduit ce liquide dans celui qui a été préparé par dissolution de 1,86 g de thiolactone dans 75 cm³ d'eau bouillante renfermant 2,1 cm³ de soude 10 N. Après une heure, l'addition de 60 cm³ d'acide acétique à 10 0/0 fournit, dans la liqueur filtrée jointe aux eaux de lavage d'un léger résidu insoluble grisâtre, un précipité jaune clair qui est essoré, soigneusement lavé à l'eau et séché dans le vide. Après 1 ou 2 cristallisations dans 25 cm³ d'alcool, on obtient de beaux cristaux presque incolores. F. inst., avec déc. : vers 178°. Le produit se décompose lentement, sur le bloc Maquenne, à des températures beaucoup plus basses. R^t 65 %.

Acide éthylmercurimercapto-2-méthyl-4-thiazole-carboxylique-5.

α-chloracétylacétale d'éthyle. — Action du chlorure de sulfuryle sur l'ester acétylacétique au-dessous de + 5° (29). Eb₂ : 80,5-84°. R^t : 76 % par rapport à l'ester acétylacétique.

Dithiocarbamate d'ammonium. — La préparation fournit un rendement d'environ 35 0/0 par rapport au sulfure de carbone si on abandonne, pendant 2 jours, entre 15 et 20°, un mélange de

100 g d'une solution à 10 0/0 d'ammoniac dans l'alcool à 95°, et de 120 cm³ d'alcool à 95° renfermant 22 g de sulfure de carbone. Après refroidissement à la glacière, on essore les cristaux à peine colorés. J'ai obtenu de plus mauvais résultats en suivant exactement le mode opératoire indiqué par Freund et Bachrach (30).

Mercaptométhyllthiazole-carboxylate d'éthyle et acide correspondant. — A partir d'une solution alcoolique de chloracétylacétate d'éthyle fraîchement distillé et de dithiocarbamate partiellement dissous dans l'alcool froid, la méthode indiquée par Miolati (21) a fourni un rendement d'environ 50 0/0 en ester incolore. F: 149°, après séchage dans le vide (F: 141°, d'après Miolati).

Cet ester a été dissous et hydrolysé à la température ambiante par 2 mol. de soude caustique, en solution aqueuse 0,66 N. Un faible excès d'acide chlorhydrique dilué donne un fin précipité d'acide libre, incolore. F. inst., avec déc. : vers 250° (Miolati, 211-212°). Ce point de décomposition n'a pas été modifié par des recristallisations dans l'eau bouillante et dans l'alcool. R^t: 90 0/0.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — 15 g du mélange d'halogénures d'éthylmercure dont la préparation a été décrite dans la première partie de cette suite de recherches sur des composés organométalliques, sont dissous, au bain-marie, dans 20 cm³ d'alcool à 95°, 30 cm³ d'eau et 10 cm³ de lessive de soude 10 N. On ajoute, en une fois, 8,8 g (env. 0,05 mol.) de l'acide précédent, en suspension dans 30 cm³ d'alcool chaud. Le mélange devient limpide. On continue à chauffer pendant une heure environ. La liqueur, filtrée vers 80°, donne par refroidissement une abondante cristallisation d'aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide. F. inst. avec déc. : vers 300°. De la solution chaude de ce sel de sodium, on précipite l'acide par 70 cm³ d'acide acétique à 10 0/0. R^t pratiquement quantitatif. F. 226°. Deux g d'acide ont fourni, après dissolution dans 300 cm³ d'alcool bouillant, un feutrage d'aiguilles blanches qui fondent encore instantanément vers 226° et noircissent peu à peu à la lumière.

Acide éthylmercurithiosalicylique. C₉H₁₀O₂S Hg.

Acide thiosalicylique. — Lors de la réduction (31), pour éviter la formation de croûtes ainsi que les pertes et les soubresauts qui en résultent, il est bon d'introduire lentement le disulfure, bien pulvérisé, dans l'acide acétique bouillant et, seulement ensuite, le zinc, sans interrompre l'ébullition à reflux jusqu'à ce que la réaction soit terminée (4 à 5 heures). L'addition de 1 ou 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré accélère la réduction. Après épuisement du précipité par la soude, on a intérêt à jeter la solution alcaline dans un excès d'acide chlorhydrique, ce qui fournit immédiatement un acide thiosalicylique très pur, exempt de sel de zinc; sinon, on peut éliminer ce métal en ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'alcool utilisé pour la recristallisation.

Des essais de réduction par le zinc en solution aqueuse *alcaline* ont conduit aussi à d'excellents résultats.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — Il est avantageux d'opérer comme dans le cas du dérivé du thiazole. Le précipité d'acide organomercurique est lavé avec un peu d'eau, soigneusement essoré et cristallisé 2 fois dans 25 cm³ d'alcool à

95°. F : III°. Rendement > 80 0/0. Le sel de sodium correspondant est extrêmement soluble dans l'eau.

Acide dodécylmercurithiosalicylique. $C_{12}H_{20}O_2S$ Hg.

4,5 g de bromure de dodécylmercure sont dissous, vers 80°, dans 50 cm³ d'alcool renfermant 2 cm³ de lessive de soude 10 N, et on chauffe le liquide au bain-marie, pendant 1/2 heure, avec 1,54 g d'acide thiosalicylique en solution dans 10 cm³ d'alcool. On ajoute ensuite 20 cm³ d'acide acétique à 10 0/0 et on laisse refroidir le mélange. L'huile qui s'est séparée se solidifie rapidement. Après un essorage et deux cristallisations dans 40 cm³ d'alcool à 95°, F : 70°. Rendement 84 0/0.

On peut, sans inconvénient, utiliser directement le mélange d'halogénures de dodécylmercure dont la préparation a été décrite dans la seconde partie de ces *recherches sur des composés organométalliques*. Un excès éventuel de mercapto-acide reste en solution dans l'alcool et n'est pas gênant.

Acide dodécylmercurimercapto-acétique. $C_{14}H_{26}O_2S$ Hg.

F : 80°. Rendement 88 0/0. Même mode opératoire, à partir d'acide mercapto-acétique préparé selon la méthode de Biilmann (32).

Acide éthylmercurimercapto-2-dodécanoïque-1. $C_{14}H_{28}O_2S$ Hg.

Acide mercapto-2-dodécanoïque-1. — Dans la molécule de l'acide laurique α -bromé (F : 30-32°. Eb₇₋₈ : 162-169°. Obtenu par action simultanée de brome et de phosphore rouge sur l'acide laurique), j'ai effectué, comme Eggerth (26), le remplacement du brome par un groupement mercaptan au moyen d'éthylxanthogénate de sodium, d'après le mode opératoire mis au point par Biilmann (32) pour les termes inférieurs, mais en ajoutant de l'alcool à la solution alcaline, afin d'abattre les mousses.

Après traitement de l'acide éthylxanthogénol-2-dodécanoïque-1 par l'ammoniaque, à cause du pouvoir émulsif de l'acide laurique substitué, il a été impossible d'extraire l'amide xanthogénique en milieu alcalin, au moyen d'éther, comme le recommande Biilmann. J'ai dû détruire l'amide, en faisant bouillir le mélange, à reflux, pendant une heure, avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, un volume égal d'alcool et 2 g de poudre de zinc. Il faut ensuite saponifier les traces d'ester formées, par une nouvelle ébullition d'une heure avec un excès de soude caustique, et chasser l'alcool. Le milieu est rendu nettement acide et refroidi. L'acide mercaptolaurique, qui constitue la couche supérieure, se solidifie peu à peu; on l'isole par épuisements au moyen de benzène. Rendement 90 0/0. F : 55-56°; après une recristallisation dans l'éther de pétrole, F : 59°. — Cf. Eggerth (26), F : 59°.

15 g de cet acide α -mercaptolaurique ont été soumis à un essai de distillation dans le vide : 8 g ont passé entre 170 et 173°, sous 3 mm. env., et fondaient ensuite à 57°; mais près du tiers du produit est resté dans le ballon à l'état de polymères jaunâtres.

Condensation avec l'hydroxyde d'éthylmercure. — A partir de 11,6 g de l'acide précédent et de 13,3 g de chlorure d'éthylmercure, la préparation du nouvel organomercurique peut être calquée sur

celle de l'acide éthylmercurithiosalicylique. On précipite une huile par l'acide acétique; elle se solidifie rapidement. F: 74,5°, après séchage au dessiccateur à vide et deux cristallisations dans un poids décuple d'éther de pétrole. Le sel de sodium est très soluble dans l'eau froide, contrairement à celui de l'acide isomère dodécylmercurimercapto-acétique.

(1) M.-S. KHARASCH, Brevets U. S. A. 1.589.599, 22 juin 1926; 1.672.615, 5 juin 1928. — (2) WALDO, *J. am. chem. Soc.*, 1931, **53**, 992-6. — (3) I. G. FARBEN, Brevet allemand 586.352, 2 octobre 1933; brevet français 754.436, 7 novembre 1933. — (4) K. STREITWOLF et P. FRITZSCHE, Brevet U. S. A. 1.984.097, 11 décembre 1935. — (5) J.-H. WALDO, H.-S. SHONLE et H.-M. POWELL, *J. Bact.*, 1931, **31**, 323-9. — (6) H.-M. POWELL et W.-A. JAMIESON, *Amer. J. Hyg.*, 1931, **13**, 296-10; *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1938, **47**, 65-70. — (7) H.-M. POWELL et W.-A. JAMIESON, *Amer. J. Hyg.*, 1932, **15**, 292-7; *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1932, **41**, 249-56. — (8) G.-A. EMERSON et A.-J. SALLE, *Proc. Soc. exp. Biol.*, N. Y., 1934, **31**, 421-33. — A.-H. ANDERSON, G.-A. EMERSON, C.-D. LBAKE, P.-R. CERQUEIRA, E. HUROWITZ et H. MOURA COSTA, *Univ. Calif. Pub. Pharmacology*, 1938, **1**, 31-47. — (9) A.-J. SALLE, *Proc. Soc. exp. Biol.*, N. Y., 1935, **32**, 615-17; *J. Bact.*, 1937, **33**, 33-4. — (10) H.-M. POWELL et W.-A. JAMIESON, *Amer. J. Hyg.*, 1931, **14**, 218-24. — (11) L.-C. MORGAN, W.-A. JAMIESON et H.-M. POWELL, *J. Immunol.*, 1933, **25**, 121-6. — (12) G.-R. SICKELS, *J. Bact.*, 1937, **33**, 644. — (13) A.-P. KRUEGER et V.-C. NICHOLS, *Proc. Soc. exp. Biol.*, N. Y., 1936, **34**, 335-7. — (14) D.-E. SMITH, E.-J. CZARNETZKY et S. MUDD, *J. Bact.*, 1936, **31**, 7-8. — (15) L.-H. GOLDSMITH, *J. med. Assoc. Georgia*, 1936, **25**, 197-201. — (16) M.-S. KHARASCH, Brevets U. S. A. 1.862.896, 14 juin 1932; 2.012.820, 27 août 1935. — (17) L.-A. WALTER et R.-J. FORSBINDER, *J. am. pharm. Ass.*, 1940, **29**, 211-3. — (18) P. FRIEDLANDER et N. WOROSZOW, *Ann. Chem.*, 1912, **333**, 21. — (19) I. CASSELLA et Cie, Brevet allemand 189.200, 29 juin 1906. — (20) H.-G. RULE et R.-R.-H. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1934, 137. — (21) A. MIOLATI, *Gazz. chim. ital.*, 1893, **23**, 1, 576. — (22) J.-S. COHEN, *J. Pharmacol.*, 1929, **35**, 343-50. — (23) S.-R. DOUGLAS et P. HARTLEY, *Tubercle*, 1934, **13**, 97-9. — (24) S.-M.-K. MALICK, S. ALI et B. SINGH, *Tubercle*, 1937, **19**, 62-4. — (25) M.-L. CROSSLEY, E.-H. NORTHEY et M.-E. HULTQUIST, *J. am. chem. Soc.*, 1939, **61**, 2950-5. — (26) A.-H. EGGERTH, *J. exp. Med.*, 1931, **53**, 27-37. — (27) C. GRAEBE et E. GFELLER, *Ber.*, 1892, **25**, 652-7. — (28) H.-G. RULE, W. PURSELL et R.-R.-H. BROWN, *J. chem., Soc.*, 1934, 168-71. — (29) B.-B. DEY, *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1646. — (30) M. FREUND et G. BACHRACH, *Ann. Chem.*, 1895, **235**, 201. — (31) *Organic Syntheses*, **12**, 76. — (32) E. BIILMANN, *Ann. Chem.*, 1905, **339**, 351-72; 1906, **343**, 120-32.

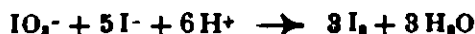
(Institut de Chimie de Paris.
Laboratoire de Perfectionnement.)

N° 72. — Dosage des acides au moyen du thiosulfate; par Mlle Denise BEZIER. — (2.2.1942).

La réduction de l'iodate par le thiosulfate :

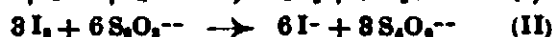


peut servir à doser un acide : l'acide à titrer est versé dans une solution de thiosulfate titré et d'iodate en excès. La fin est marquée par l'apparition d'iode due à la réduction de l'iodate en excès par l'iodure formé :

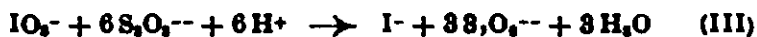


L'excès d'iodate ne doit pas être supérieur à 15-20 0/0 de la quantité théorique.

On connaît déjà un dosage des acides par le thiosulfate (1) : l'acide est additionné d'iodate et d'iodure en excès; l'iode libéré est titré par le thiosulfate :



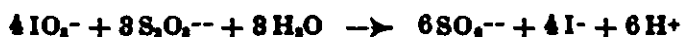
Nous avons cherché à réaliser un dosage direct de l'acide, en réduisant l'iodate par le thiosulfate sans formation intermédiaire d'iode :



Principe. — L'étude a été faite pour un acide fort (acide chlorhydrique) N/10. A un volume connu de solution titrée de thiosulfate, on ajoute de l'iodate en excès. On verse l'acide à titrer; des ions H^+ sont consommés, suivant la réaction (III). Lorsqu'il n'y a plus de thiosulfate, le pH baisse brusquement. La fin de la réaction est marquée par l'apparition d'iode; en effet, lorsque le pH est suffisamment bas (vers $\text{pH} = 5,2$) l'iodate en excès réagit sur l'iodure formé en donnant de l'iode (Réaction I).

Il n'y a donc pas besoin d'indicateur.

Influence d'un excès d'iodate. — En présence d'un trop grand excès d'iodate, l'oxydation du thiosulfate peut se poursuivre partiellement jusqu'au sulfate (2).



La quantité d'acide ajoutée est alors trop faible.

L'influence de la quantité d'iodate sur les résultats du dosage est représentée ci-dessous :

I	II
10	1,4 0/0
6	1
3	0,7
1,3	0,4
1,15	≤ 0,2

I. — Rapport de la quantité d'iodate introduite à la quantité théorique.

II. — Erreur sur le titre de l'acide, pour cent.

On voit que des résultats satisfaisants sont atteints (Erreur ≤ 0,2 0/0) lorsque l'excès d'iodate n'est pas supérieur à 15 0/0 environ de la quantité théorique.

Mode opératoire. — A 20 cm^3 d'une solution titrée de thiosulfate 0,1 N environ on ajoute 7 cm^3 d'une solution d'iodate de potassium à 1 0/0; l'acide à titrer, 0,1 N environ est versé en agitant constamment, jusqu'à apparition de l'iode.

L'excès d'iodate doit être inférieur à 15-20 0/0 de la quantité théorique; si on ne connaît pas le titre approximatif de l'acide, un premier dosage effectué avec un grand excès d'iodate donnera le titre à 1 0/0 près; un deuxième dosage fait avec la quantité convenable d'iodate donnera le titre exact. Précision : 0,2 0/0.

(1) Bibliographie complète : I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis*, trad. Furman, 1929, John Wiley, New-York, t. 2, p. 389. — (2) CARRIÈRE et JUILLARD, *C. R.*, 1930, 191, 1133; CARRIÈRE et DELPLA, *C. R.*, 1937, 205, 1157.

**N° 73. — Dosage des acides au moyen de l'iodate;
par Mlle Denise BEZIER.**

(2.2.1942.)

La réduction de l'iodate par le thiosulfate consomme des ions H^+ :



Cette réaction est utilisée pour le dosage des acides : l'acide à titrer est versé dans une solution d'iodate titré et de thiosulfate en excès; la fin de la réaction est marquée par une baisse brusque du pH. L'addition d'iodure est inutile.

Il ne se forme pas d'iode comme composé intermédiaire. Ce dosage a été étudié :

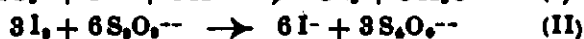
1° Potentiométriquement : pH de la solution en fonction du volume d'acide ajouté;

2° Avec l'indicateur mixte rouge de méthyle-vert de bromocrésol comme indicateur de pH.

On a étudié, en fonction du pH et des concentrations, les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes iodate-iodure et thiosulfate-tétrathionate ainsi que celui du sulfite, produit de décomposition du thiosulfate en milieu acide.

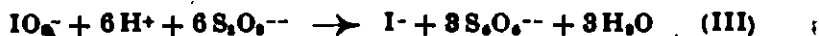
Le dosage d'une solution d'acide au moyen d'iodate présente un intérêt certain, puisqu'il permet de rattacher le titre d'une solution oxydante à celui d'une solution acide, établissant ainsi un lien entre les deux groupes de solutions étalons.

Un tel dosage a été décrit par Kolthoff (1); on sait qu'en milieu acide, l'iodate réagit sur l'iodure, et l'iode formé est réduit par le thiosulfate :



Kolthoff utilise le fait que la réaction (I) consomme des ions H^+ : une quantité connue d'iodate titré est mélangée à de l'iodure et du thiosulfate en léger excès; la solution acide à titrer est alors versée dans cette solution; aussi longtemps qu'il reste de l'iodate, des ions H^+ sont consommés; la fin de la réaction est marquée par une baisse brusque du pH et peut être décelée par un indicateur de p_n approprié.

On peut remarquer que l'ensemble des réactions (I) et (II) peut s'écrire :



L'iodure consommé dans la réaction (I) étant entièrement régénéré dans la réaction (II), il semble que l'addition initiale d'iodure soit superflue (2); pour le vérifier, nous avons fait une série de dosages avec de l'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$ avec ou sans addition initiale d'iodure. Les résultats obtenus dans les deux cas ont été parfaitement concordants dans la limite des erreurs d'expérience.

Ceci posé, deux explications restaient possibles quant au mécanisme de la réaction :

1° Dès qu'une trace d'iodure apparaît, il se combine à l'iodate

pour donner de l'iode, lequel réagit sur le thiosulfate en régénérant de l'iodure, etc..., l'iode jouant ainsi le rôle de catalyseur ;

2° L'iode ne joue aucun rôle, et l'iodate est directement réduit par le thiosulfate à l'état d'iodure, suivant le schéma classique des réactions d'oxydo-réduction.

Nous avons cherché, dans l'étude qui suit, à déterminer laquelle de ces hypothèses était correcte.

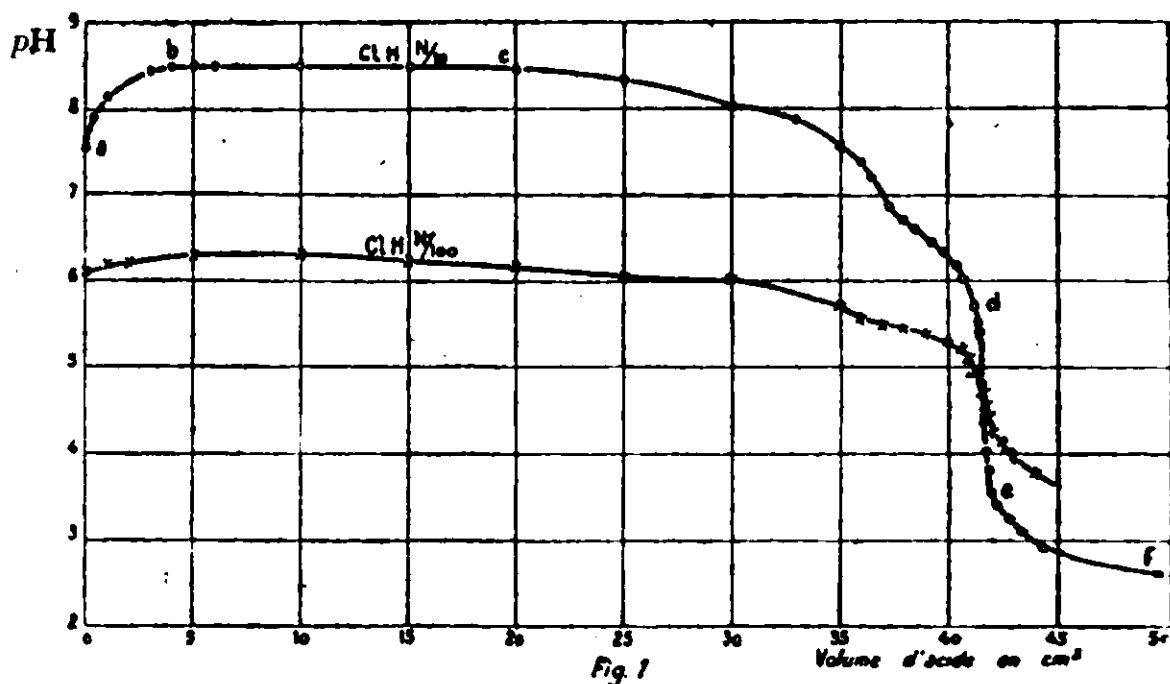
1. — ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DU DOSAGE D'ACIDE PAR L'IODATE.

Nous avons déterminé, en fonction du nombre de cm^3 d'acide ajoutés, le pH de la solution au cours du dosage.

Les pH sont mesurés au moyen d'une électrode de verre épaisse et d'une électrode Ag/ClAg/ClK saturé/ plongeant dans la solution, et reliées à un dispositif potentiométrique à amplification par lampe. — Après étalonnage avec une solution tampon connue, les pH sont déterminés par lecture directe à 0,05 unité près.

1° Dosage d'acide chlorhydrique $N/10$.

A partir de 10 cm^3 d'une solution 0,4945 N d'iodate, et d'acide chlorhydrique 0,1191 N , nous avons obtenu la courbe ci-contre (fig. 1). — L'expérience a été répétée avec et sans addition initiale d'iodure; les courbes obtenues étaient parfaitement superposables.



L'existence d'une partie descendant lentement entre pH 8,5 et 5,7 montre que la réduction de l'iodate par le thiosulfate, quoiqu'elle se produise à partir de pH = 8,5, n'est quantitative qu'à partir d'un pH un peu inférieur à 5,7. — On peut, en mesurant l'abscisse du point de la courbe correspondant à différentes valeurs du pH , en déduire la composition approximative du mélange à l'équilibre.

Le point équivalent est obtenu pour un volume de 41,45 cm^3

et un pH de 4,8; au voisinage du point équivalent, le pH passe de 5,5 à 4,4 pour une addition de 0,1 cm³ d'acide; cette variation pourra donc être décelée par un indicateur de pT 4,8;

Vitesse de réaction.

La réaction de réduction de l'iodate n'est pas instantanée; la valeur stable du pH n'est obtenue qu'après 5 à 30 secondes pour le dernier cm³ d'acide ajouté et 2 à 3 minutes pour les dernières gouttes.

2° Dosage d'acide chlorhydrique N/100.

La même étude a été faite pour des réactifs dix fois plus dilués soit: iodate 0,04945 N et acide 0,01191 N. La courbe représentative (fig. 1) est analogue à la précédente, mais la réaction n'a lieu qu'à un pH inférieur à 6 environ; au voisinage du point équivalent, la variation est sensiblement 0,1 unité de pH pour une addition de 0,1 cm³ d'acide. On pourra donc observer la fin de la réaction par colorimétrie à 0,2 cm³ près.

II. — ÉTUDE DE LA RÉACTION DE L'IODATE SUR L'IODURE.

Il est connu que l'iodate ne réagit sur l'iodure pour former de l'iode qu'à partir d'un pH suffisamment acide.

Le pH d'apparition de l'iode est respectivement 5,1 et 4,9 dans les conditions des dosages d'acides N/10 et N/100.

On voit ainsi que, au cours du dosage, le pH garde constamment une valeur telle que la formation de l'iode est impossible; en effet, pour 99,5 0/0 d'iodate transformé, il est encore égal à 5,7 dans le dosage d'acide N/10 et 4,95 dans le dosage d'acide N/100. Par conséquent, l'iode ne joue aucun rôle, la réaction qui se produit est une réduction directe de l'iodate en iodure par le thiosulfate qui est lui-même oxydé en tétrathionate.

III. — ÉTUDE DES POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DES SYSTÈMES IODATE-IODE ET THIOSULFATE-TÉTRATHIONATE.

Les potentiels d'oxydo-réduction sont déterminés au moyen d'une électrode de platine poli et d'une électrode au calomel à chlorure de potassium saturé, plongeant dans la solution à étudier et reliées à un dispositif potentiométrique. — Les mesures sont faites à 0,01 volt près. Le potentiel de l'électrode au calomel à chlorure de potassium saturé par rapport à celui de l'électrode normale d'hydrogène est +0,25 volt à la température ordinaire. Dans ce qui suit tous les potentiels sont rapportés à celui de l'électrode normale d'hydrogène.

Simultanément le pH de la solution étudiée est déterminé comme il a été indiqué plus haut.

1° Etude du système thiosulfate-tétrathionate.

Influence de la concentration en tétrathionate.

Nous avons cherché à déterminer si le système est réversible, c'est-à-dire si la réaction :



est également possible dans le sens de la réduction du tétrathionate.

Si le système est réversible, la concentration en tétrathionate influe sur le potentiel du système, qui peut s'exprimer par la formule :

$$E = E_0 - \frac{0,06}{2} \log \frac{[S_4O_6^{--}]^2}{[S_2O_4^{--}]}$$

$$= E_0 - 0,06 \log [S_4O_6^{--}] + 0,03 \log [S_2O_4^{--}]$$

Dans le cas contraire, le potentiel est indépendant de la concentration en tétrathionate.

Or, on constate que la concentration en tétrathionate n'a aucune influence sur le potentiel; le système est donc irréversible, et l'on ne doit pas parler du potentiel normal du système thiosulfate-tétrathionate mais bien du potentiel du thiosulfate.

Influence de la concentration en thiosulfate.

Les mesures ont montré que, pour les dilutions allant jusqu'à N/100, le potentiel de la solution de thiosulfate peut être représenté par :

$$E = E_0 - 0,06 \log [S_2O_4^{--}]$$

ou $E_0 = 0,21 \text{ V}$

Influence du p_H .

Nous avons étudié le potentiel d'une solution N/10 de thiosulfate en fonction du pH . Entre $pH=2$ et $pH=8,5$, le potentiel est constant, et égal à 0,27 volt (fig. 2).

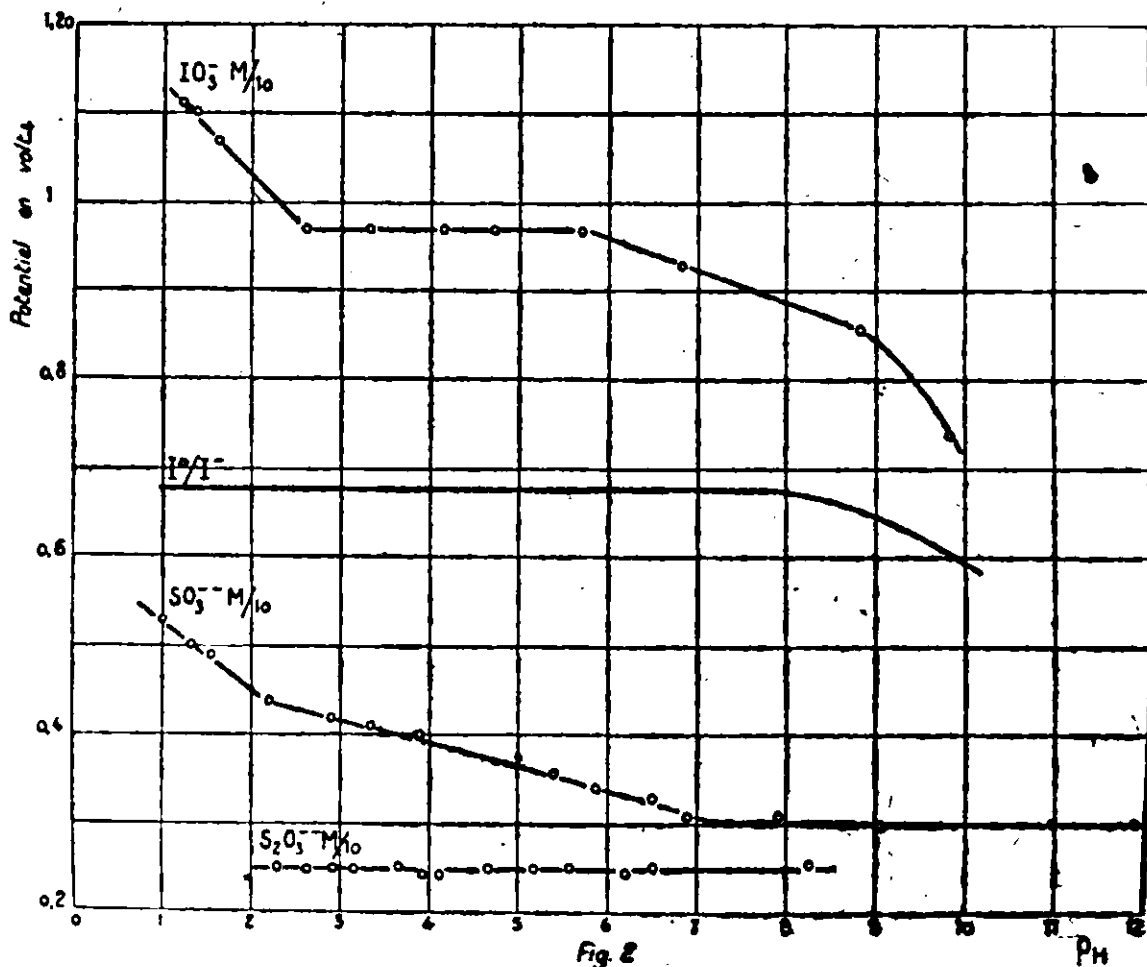


Fig. 2

pH

Pour des pH inférieurs à 2, il est vraisemblable que la courbe du potentiel s'élèverait par suite de la recombinaison d'ions $S_2O_3^{--}$ suivant :



mais cette partie n'a pas pu être observée à cause de la décomposition des solutions de thiosulfate qui, sensible à partir de pH=4, devient très rapide aux pH inférieurs à 2. D'ailleurs, si une solution acide de thiosulfate est abandonnée un certain temps, on voit le potentiel s'élever par suite de la disparition d'une partie du thiosulfate qui se décompose en sulfite et soufre. En effet, le potentiel du sulfite est supérieur à celui du thiosulfate; à pH=2,25 le potentiel d'une solution M/10 de sulfite est 0,44 V. (fig. 2).

2° Etude du système iodate-iodure.

Le système iodate-iodure ne peut pas être étudié aux pH inférieurs à 5, puisque l'iodure est alors oxydé à l'état d'iodate. Nous avons donc étudié le système iodate-iodure.

Influence de la concentration en iode.

Une solution M/10 d'iodure est versée progressivement dans une solution M/10 d'iodate à pH=1,2, le potentiel reste constant et égal à 1,12 quelle que soit la quantité d'iodure formée; donc le système n'est pas réversible et on peut considérer le potentiel d'une solution d'iodate seul.

Influence du pH.

Nous avons étudié le potentiel d'une solution M/10 d'iodate pour des valeurs du pH comprises entre 1,2 et 9,8 (fig. 2); pour les valeurs du pH supérieur à 3-4, l'action oxydante de l'iodate est lente, et les potentiels sont difficiles à mesurer. Quoi qu'il en soit, l'allure générale de la courbe montre que l'iodate est de moins en moins oxydant quand le pH s'élève, ce qui est bien en accord avec les propriétés connues de cet ion.

3° Conclusion.

Les positions relatives des courbes de la figure 2 justifient le fait que l'iodate est plus oxydant par rapport au thiosulfate que par rapport à l'iodure, et que, par conséquent, le thiosulfate est encore oxydé pour des pH assez élevés où l'iodure ne l'est plus.

IV. — ÉTUDE PRATIQUE DU DOSAGE.

Afin de contrôler la précision du dosage, les solutions d'iodate et d'acide chlorhydrique utilisées ont été titrées séparément, à partir d'une même solution de thiosulfate 0,0948 N. Cette manière d'opérer permet d'éliminer toute erreur due à l'inexactitude du titre de l'une ou l'autre des solutions.

1° Titrage de la solution d'iodate (3).

On ajoute à la solution d'iodate à titrer un excès d'iodure de potassium et d'acide; l'iodure formé est ensuite titré par le thiosulfate.

2° *Titrage de la solution d'acide (4).*

A un volume connu d'acide à titrer, on ajoute un excès d'iodate et d'iodure. Il se forme une quantité d'iode correspondant à la quantité d'acide introduit ; on titre l'iode libéré par le thiosulfate.

3° *Titrage d'acide chlorhydrique N/10 par l'iodate.**Influence de l'addition initiale d'iodure.*

On introduit 10 cm³ d'iodate 0,4945 N, du thiosulfate en léger excès; le volume est amené à 50 cm³ et on ajoute l'indicateur. On dose alors par l'acide 0,1191 N. Suivant les expériences, la solution initiale est additionnée ou non de 0,25 g d'iodure de potassium.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Avec iodure	v = 41,5 cm ³
— — —	v = 41,45 cm ³
Sans iodure	v = 41,40 cm ³
— — —	v = 41,45 cm ³
— — —	v = 41,40 cm ³

l'addition d'iodure n'a donc aucun effet appréciable.

Précision.

En prenant la valeur moyenne $v = 41,45$ cm³, nous trouvons pour l'acide le titre = 0,1193 N.

Or, le titre trouvé directement était 0,1191 N, soit un écart de 2/1.000.

Choix de l'indicateur.

Nous avons essayé un certain nombre d'indicateurs ; le plus favorable est l'indicateur mixte :

3 parties vert de bromocrésol à 0,2 0/0 dans l'alcool ;

2 parties rouge de méthyle à 0,2 0/0 dans l'alcool.

Il n'y a pas de correction à faire si on dose à teinte lilas. Le changement de couleur (bleu vert à lilas) est net et peut être observé à la lumière électrique.

Mode opératoire.

On introduit 10 cm³ de solution titrée 0,5 N environ d'iodate, 15 cm³ d'une solution de thiosulfate à 100 g de sel à 5 H₂O par litre, 25 cm³ d'eau distillée et 10 gouttes d'indicateur mixte, vert de bromocrésol — rouge de méthyle.

On fait tomber dans cette solution l'acide chlorhydrique 0,1 N environ à titrer, en agitant continuellement. On dose à teinte lilas de l'indicateur; les dernières gouttes doivent être ajoutées lentement, car la réaction est lente et la coloration ne se stabilise pas immédiatement; la teinte lilas doit persister 3 minutes après addition de la dernière goutte d'acide.

On peut augmenter la précision en prenant comme solution de comparaison un même volume de solution tampon de pH = 4,8 contenant la même quantité d'indicateur mixte.

Précision = 2 0/00.

— solution tampon de pH = 4,8 : 4,8 cm³ acide acétique pur, 16,3 g acétate de sodium, dans un litre d'eau distillée.

4^o Titrage d'acide chlorhydrique N/100.

Avec des réactifs 10 fois plus dilués, le volume d'acide ajouté variait entre 41,35 et 41,5 cm³. Précision 4 0/00. Dans ce cas, il est indispensable de se référer à une solution de comparaison, comme il a été dit pour le dosage d'acide N/10.

Le pH au point équivalent est 4,8.

BIBLIOGRAPHIE. — (1) I. M. KOLTHOFF, *J. American Chem. Soc.*, 1926, 48, 1447 et *Pharm. Weekblad*, 1926, 53, 37. — (2) HAHN-HERTRICH, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, 56, 1729. — (3) I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis*, trad. Furman, 1929; John WILEY, New-York, t. 2, p. 385. — (4) I. M. KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, 1920, 57, 63. Bibliographie complète dans : I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis*, t. 2, p. 389.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'École de Physique et Chimie Industrielles.)

N^o 74. — Contribution à l'étude de l'absorption des phénylhydrazides de quelques diacides. — II. Phénylhydrazides de l'acide phtalique; par Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS.

(26.2.1942.)

L'étude de l'absorption dans l'U-V moyen et le visible des différentes phénylhydrazides et α -méthyl-phénylhydrazides de l'acide phtalique obtenues par condensation de l'anhydride phtalique avec la phénylhydrazine et l' α -méthyl-phénylhydrazine a permis aux auteurs de vérifier les observations qu'ils avaient énoncées précédemment.

Les deux formes cristallines de la β,β -phtalyl-phénylhydrazine et de la β,β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine ont été étudiées, au point de vue spectral, en solution et à l'état solide.

D'autre part, l'étude de la 3-phénylhydrazo-phtalide a montré que ce composé était tout à fait différent de la β,β -phtalyl-phénylhydrazine.

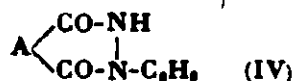
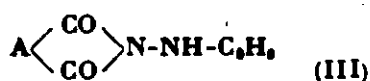
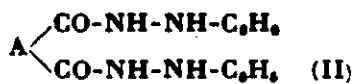
Enfin, l'étude spectrale et chimique des phénylhydrazides de même type des acides phtalique et maléique a permis de démontrer que la maléïnyl-phénylhydrazine décrite jusqu'alors comme étant β,β -maléïnyl-phénylhydrazine était en réalité l' α,β -maléïnyl-phénylhydrazine.

Nous avons montré précédemment (1) que l'on pouvait étendre aux phénylhydrazides des diacides les observations qui avaient été faites lors de l'étude spectrale des phénylhydrazides des monoacides (2).

Au cours de ces recherches (2), nous avons indiqué les modifications du spectre d'absorption de la phénylhydrazine provoquées par la substitution d'un ou de plusieurs hydrogènes du groupe hydrazinique de la molécule par divers radicaux acidyles aliphatiques ou aromatiques.

L'étude spectrale des phénylhydrazides des diacides présentait d'autant plus d'intérêt qu'un diacide peut donner par condensation avec la phénylhydrazine plusieurs combinaisons de types différents dont, souvent, il n'est pas aisé de déterminer la structure à l'aide de moyens chimiques.

En désignant par $A \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ un diacide ($A <$ étant un-radical gras ou aromatique) on peut envisager pour les produits de condensation de ce composé avec la phénylhydrazine les types suivants de structure :

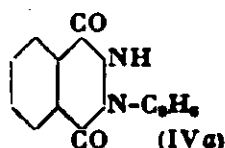
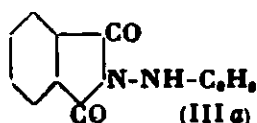
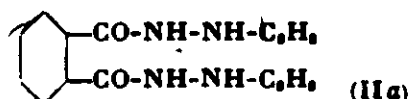
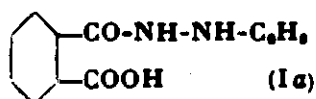


Dans les formules de structure précédentes, le radical $A <$ se trouve lié à un ou plusieurs chromophores complexes. Si ce radical $A <$ ne présente pas d'absorption propre dans le domaine spectral d'absorption de la phénylhydrazine, l'influence qu'il exercera sur l'absorption des composés considérés ne résultera que de la distance imposée par sa présence aux chromophores complexes de la molécule; et l'on sait que l'influence qui s'exerce entre deux chromophores diminue très rapidement lorsque leur distance augmente.

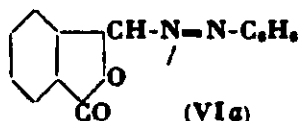
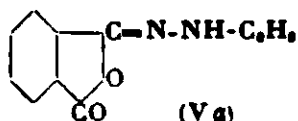
Si le radical $A <$ absorbe dans la région spectrale d'absorption de la phénylhydrazine, son influence sur l'absorption des substances étudiées résultera d'une part de son absorption propre et, d'autre part, de l'action qu'il exercera en tant que chromophore sur les chromophores complexes de la molécule.

Les phénylhydrazides des acides malonique et succinique étudiées précédemment correspondent au premier de ces cas. Dans le présent mémoire nous étudierons les phénylhydrazides de l'acide phtalique pour lesquelles le radical $A <$ est $\text{C}_6\text{H}_4 <$ qui présente une absorption propre dans le domaine spectral d'absorption de la phénylhydrazine.

L'anhydride phtalique peut donner par condensation avec la phénylhydrazine les quatre combinaisons correspondant aux différents types de structure citées précédemment :

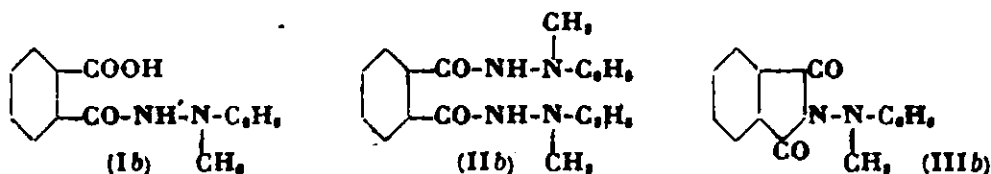


Toutefois, la substance de départ étant, dans ce cas-ci, l'anhydride phtalique, on pourrait envisager que la phénylhydrazine réagissant avec l'oxygène d'un des groupes carbonyles de l'anhydride phtalique, il se formât, à la place du composé IIIa, son isomère Va qui pourrait s'isomériser en VIa.



Cette forme VI a devient impossible si l'on utilise, à la place de la phénylhydrazine, une phénylhydrazine α -alcylée. Dans

ce cas, le composé de structure IVa ne peut exister. Si l'on emploie, par exemple, l' α -méthyl-phénylhydrazine, aux composés Ia, IIa, IIIa, correspondront les substances Ib, IIb et IIIb :



et, de même que précédemment, on pourra envisager, à la place de IIIb l'isomère Vb.

Nous avons étudié l'absorption dans l'ultra-violet moyen et le visible de ces phénylhydrazides et α -méthyl-phénylhydrazides de l'acide phtalique.

Nous avons toujours observé une analogie complète entre les courbes de la phénylhydrazide et de l' α -méthyl-phénylhydrazide correspondante, analogie provenant d'une structure semblable (fig. 1, courbes 1 et 3, 4 et 6; fig. 2, courbes 1 et 2).

L'étude spectrale de ces différentes phénylhydrazides de l'acide phtalique nous a permis de vérifier ce que nous avons énoncé précédemment :

1° La monophénylhydrazide de l'acide phtalique (Ia) (fig. 1, courbe 1) et la mono- $[\alpha$ -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (Ib) (fig. 1, courbe 3) qui ne se différencient d'une β -acidyl-phénylhydrazine que par la présence dans la molécule du groupe —COOH en ortho, rentrent dans la catégorie de ces produits et possèdent une courbe d'absorption tout à fait semblable (forme et position) à celle de la β -benzoyl-phénylhydrazine (fig. 1, courbe 2);

2° La di- β . β' -phénylhydrazide de l'acide phtalique (IIa) (fig. 1, courbe 4) et la di- β . β' - $[\alpha$ -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (IIb) (fig. 1, courbe 6) ont des courbes d'absorption qui correspondent à celle de la β -acidyl-phénylhydrazine correspondante (la β -benzoyl-phénylhydrazine) prise en concentration double (fig. 1, courbe 8); ces courbes sont à peu près identiques, respectivement à celles des composés Ia et Ib étudiés en concentration double (fig. 1, courbes 5 et 7);

3° La β . β -phtalyl-phénylhydrazine (IIIa), la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (IIIb) et l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine (IVa) possèdent chacune dans leurs formules de structure un hétérocycle, d'ailleurs différent, dans la constitution duquel entrent deux des atomes de carbone du noyau benzénique de l'acide phtalique. Dans ces conditions, l'influence de la cyclisation et du radical A < (ici le groupe phénylène), amènent des modifications profondes des courbes d'absorption de ces composés vis-à-vis de celles des β -acidyl-phénylhydrazine et α . β -diacidyl-phénylhydrazine correspondantes (fig. 2 et 4).

A. — β . β -phtalyl-phénylhydrazine (IIIa) et β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (IIIb). — Pour ces composés, on retrouve dans leurs courbes d'absorption les deux bandes observées dans l'ultra-violet moyen pour la phénylhydrazine (fig. 2, courbe 3), mais celles-ci présentent un élargissement et on note de plus une augmentation de la valeur de l'intensité de l'absorption. Enfin, il y a apparition d'une troisième bande qui se trouve en partie dans la région du spectre visible (fig. 2, courbes 1 et 2).

Afin de montrer que la β,β -phtalyl-phénylhydrazine obtenue par action de la phénylhydrazine sur l'anhydride phtalique a bien la constitution IIIa correspondant au nom qui lui a été attribué et non pas la structure de la 3-phénylhydrazo-phtalide (Va), nous avons préparé cette dernière substance par oxydation de la phénylhydrazone de l'acide o-phtalaldéhydrique (3).

Nous avons ainsi obtenu un produit qui diffère de la β,β -phtalyl-phénylhydrazine par toutes ses propriétés et, en particulier, par son spectre d'absorption dans le visible et l'ultra-violet (fig. 2, courbes 1 et 9).

La β,β -phtalyl-phénylhydrazine et la β,β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine ayant la même structure, la possibilité d'existence de ce dernier composé sous la forme Vb se trouve, par suite, également écartée.

REMARQUE I. — La courbe d'absorption de la 3-phénylhydrazo-phtalide (fig. 2, courbe 9) est tout à fait semblable à celles de la phénylhydrazone et méthylphénylhydrazone de l'acide o-phtalaldéhydrique (fig. 2, courbes 5 et 6), la courbe de la 3-phénylhydrazo-phtalide se trouvant placée un peu plus près du visible. Or la phénylhydrazone et la méthylphénylhydrazone de l'acide o-phtalaldéhydrique ont bien la *forme phénylhydrazone* car leurs courbes sont tout à fait analogues à celles de la phénylhydrazone de l'o-méthyl-benzaldéhyde (4) et de la méthylphénylhydrazone du benzaldéhyde (5). Comme cette dernière substance ne peut exister que sous la *forme phénylhydrazone* (5), il résulte de ces observations que la 3-phénylhydrazo-phtalide possède bien, dans les conditions expérimentales considérées, elle aussi, la *structure phénylhydrazone* correspondant à la formule de constitution Va.

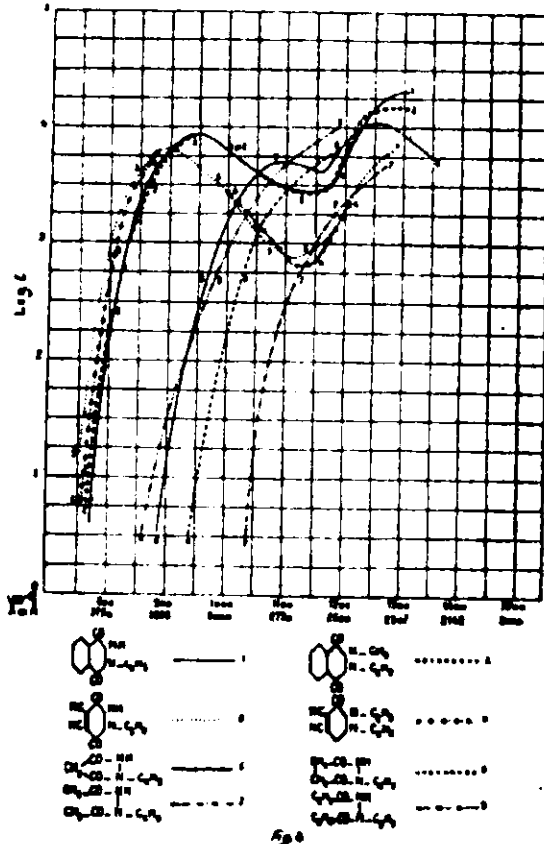
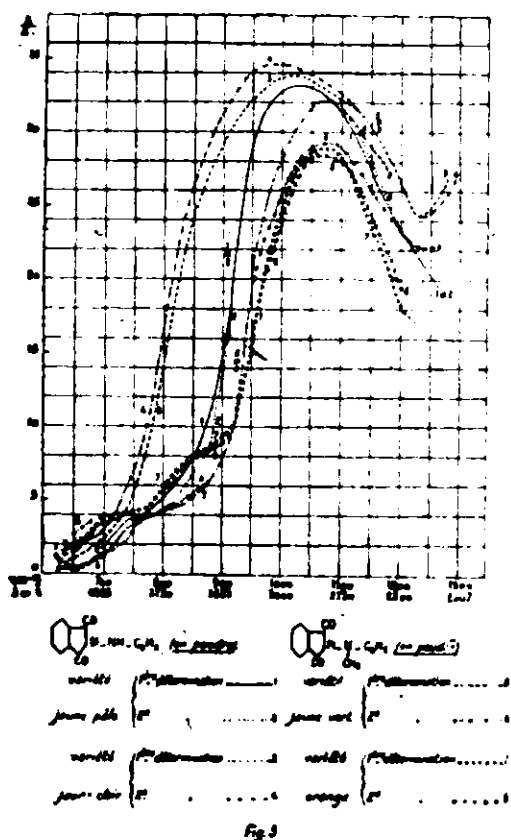
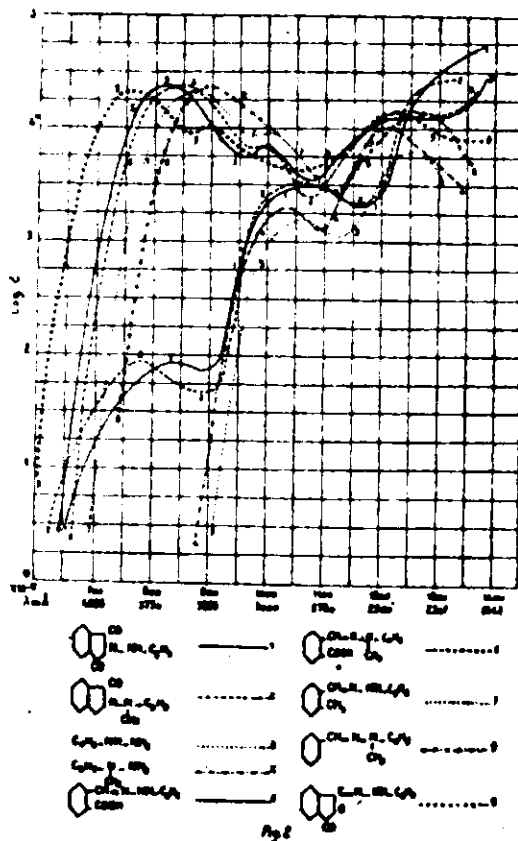
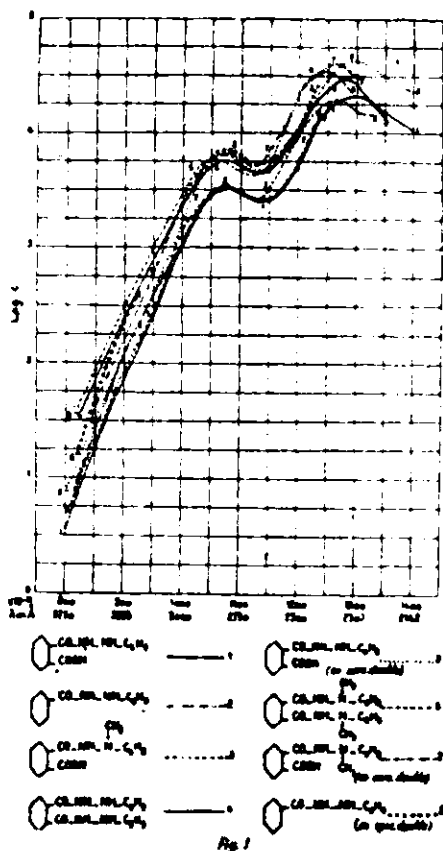
REMARQUE II. — En vue de vérifier les formules de structure IIIa et IIIb que l'on attribue ainsi à la β,β -phtalyl-phénylhydrazine et à son dérivé N-méthylé en α , nous avons essayé de préparer ces produits par condensation du bromure de phtalimide avec l'aniline ou la N-méthylaniline. Nous n'avons pu obtenir les produits cherchés, la réaction nous ayant toujours conduits à la phtalimide.

La β,β -phtalyl-phénylhydrazine et la β,β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine existent chacune sous *deux variétés cristallines* qui ne diffèrent l'une de l'autre que par la couleur et la forme (6). Dans ces deux cas, les différences disparaissent par la mise en solution de ces produits, et, pour cette raison, F. D. Chattaway et D. F. S. Wunsch (7) ont été conduits à considérer provisoirement ces deux variétés comme des formes différentes d'un composé polymorphe.

Plus tard, N. V. Sidgwick (8) puis F. D. Chattaway et W. J. Lambert (9) sont arrivés à la même conclusion à la suite de recherches qu'ils effectuèrent afin de déterminer la nature de l'isomérisme physique existant entre les deux variétés de chacun de ces composés.

Nous avons étudié l'absorption dans le spectre visible et ultra-violet moyen des deux variétés de chacun de ces produits, en solution et à l'état solide.

Nous avons vérifié qu'en *solution* dans l'alcool et dans l'éther anhydre, les courbes d'absorption des *deux formes* du même composé sont *absolument identiques*. Dans le cas de la β,β -phtalyl-phénylhydrazine, nous avons opéré dans un plus grand nombre de solvants (alcool, éther anhydre, dioxane anhydre, acide acétique pur, alcool chlorhydrique N/2) et nous avons toujours observé



des courbes absolument *superposables*; l'influence des solvants sur les spectres d'absorption de ces substances s'est montrée d'ailleurs extrêmement faible.

L'étude de l'absorption des deux variétés de ces « polymorphes »

à l'état *solide* nous a montré que pour la β,β -phtalyl-phénylhydrazine qui se présente sous les formes *jaune très pâle* et *jaune clair*, la différence existant entre les courbes d'absorption de ces deux variétés consistait surtout en un élargissement de la bande principale d'absorption et en un léger déplacement de celle-ci vers le visible pour la variété *jaune clair* (fig. 3, courbes 3 et 4) par rapport à la courbe de la forme *jaune très pâle* (fig. 3, courbes 1 et 2). Dans le cas de la β,β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine qui existe sous les formes *jaune vert* et *orange*, la bande principale d'absorption semble occuper la même position, dans le spectre, pour les deux variétés *jaune vert* (fig. 3, courbes 5 et 6) et *orange* (fig. 3, courbes 7 et 8), mais dans la région d'absorption comprise entre 4.900 Å et 3.330 Å, la courbe de la forme *orange* présente deux bandes faibles que l'on ne retrouve qu'à peine indiquées et déplacées vers le visible pour la variété *jaune vert*.

Par suite du mode opératoire utilisé pour l'étude de l'absorption des solides (10) (voir partie expérimentale), pour une petite absorption de la substance la sensibilité est faible et par conséquent, dans le cas des produits ici étudiés, il est difficile de comparer les courbes des composés à l'état solide et à l'état dissous. D'ailleurs, de toute façon, il ne peut être question que de comparer la position des bandes, les ordonnées relatives aux courbes des produits étudiés à l'état solide correspondant à une unité arbitraire.

B. — α,β -phtalyl-phénylhydrazine (IVa). — Pour ce composé, la nature de l'hétérocycle formé dans ce cas amène des modifications profondes de sa courbe d'absorption (fig. 4, courbe 1) vis-à-vis de celle d'une α,β -diacidyl-phénylhydrazine comparable (la α,β -dibenzoyl-phénylhydrazine : fig. 4, courbe 8).

REMARQUE. — Nous avons vu antérieurement (1) que les courbes de l' α,β -succinyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 6) et de l' α,β -diacétyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 7) étaient identiques quant à la forme, la courbe de l' α,β -succinyl-phénylhydrazine se trouvant placée beaucoup plus près du visible; ce déplacement correspondait à la soudure des deux restes acides avec formation d'un cycle.

Si nous considérons maintenant l' α,β -malonyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 5), nous voyons que ce composé possède également un cycle, mais dans ce dernier cas les deux groupes $C=O$ étant fixés sur le même carbone, l'influence mutuelle qui s'exerce entre les chromophores complexes est plus forte que pour l' α,β -succinyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 6), et, par suite, en plus du déplacement de la courbe d'absorption vers le visible, on observe aussi pour l' α,β -malonyl-phénylhydrazine une modification de la forme de la courbe vis-à-vis de celle de l' α,β -diacétyl-phénylhydrazine (fig. 4, courbe 7).

Notons enfin que l' α,β -malonyl-phénylhydrazine est un dérivé à la fois de la 1-phényl-pyrazolone-(5) et de la 1-phényl-pyrazolone-(3). Sa courbe d'absorption dans l'ultra-violet moyen (fig. 4, courbe 5) présente les deux bandes caractéristiques que nous avons observées pour chacun des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) étudiés dans un travail précédent (II).

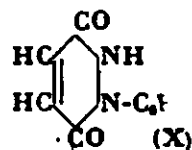
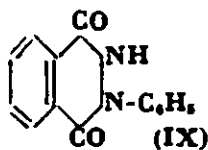
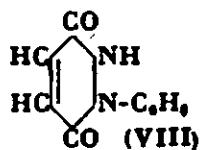
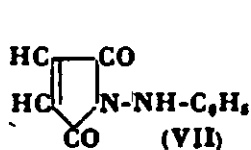
Lors de notre étude sur les phénylhydrazides des monoacides (2), nous avons noté le fait que les courbes de la β -benzoyl-phénylhydrazine et de la β -crotonoyl-phénylhydrazine étaient sensiblement identiques et que le même phénomène pouvait être observé en comparant les courbes d'absorption des anilides des acides benzoïque et crotonique, tout se passant comme si une seule

des doubles liaisons du noyau benzénique (celle qui se trouve en conjugaison avec la double liaison du groupe C=O) participait à l'absorption de ces substances dans l'ultra-violet moyen, les autres liaisons restant inactives.

Nous avons pensé que cette analogie des spectres d'absorption de quelques dérivés des acides *benzoïque* et *crotonique* devrait se retrouver également pour certains dérivés des acides *phtalique* et *maléique*, en particulier pour les phénylhydrazides de même type. Effectivement, nous avons pu constater à nouveau cette analogie pour ces derniers composés et ceci nous a permis de relever dans la littérature une erreur relative à la constitution d'un produit de condensation de l'anhydride maléique avec la phénylhydrazine.

Nous avons observé que le produit, décrit par différents auteurs (12) comme étant la β,β -maléinyl-phénylhydrazine (VII) et dont nous avons publié précédemment le spectre d'absorption dans l'ultra-violet moyen (1), avait une courbe d'absorption (fig. 4, courbe 3) très différente de celle du dérivé correspondant de l'anhydride phtalique, la β,β -phtalyl-phénylhydrazine (IIIa) (fig. 2, courbe 1) mais, par contre, cette courbe était tout à fait analogue à celle de l' α,β -phtalyl-phénylhydrazine (IVa) (fig. 4, courbe 1).

~~22~~



■ Cette grande analogie dans la forme et la position des courbes d'absorption devait correspondre à une même structure et il semblait dès lors certain que la prétendue β,β -maléinyl-phénylhydrazine (VII) était en réalité l' α,β -maléinyl-phénylhydrazine (VIII).

Afin de confirmer ces résultats, nous avons commencé une étude des dérivés de condensation de l'anhydride maléique avec la phénylhydrazine et l' α -méthyl-phénylhydrazine. Ces recherches, encore inachevées, nous ont toutefois montré qu'au point de vue chimique, également, nous devons attribuer à la maléinyl-phénylhydrazine considérée une structure analogue à celle de l' α,β -phtalyl-phénylhydrazine (voir partie expérimentale).

Cette identité de structure des α,β -maléinyl-phénylhydrazine et α,β -phtalyl-phénylhydrazine qui se manifeste par une analogie dans les spectres d'absorption ultra-violets et dans le comportement chimique de ces composés nous a conduits à penser que dans la formule développée de l' α,β -phtalyl-phénylhydrazine les doubles liaisons du noyau benzénique doivent être disposées de telle sorte que l'hétérocycle figurant dans les formules de structure de ces deux composés IX et X soit *identique*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Mesures d'absorption.

Les déterminations spectrales ont été effectuées dans l'ultra-violet moyen et, lorsqu'il y avait lieu, dans le spectre visible.

Les produits ont été étudiés soit en solution, soit à l'état solide.

[A. — *Etude des substances à l'état dissous.* — Tous les composés

ont été étudiés en solution dans l'alcool à 95° et nous avons opéré comme à l'ordinaire (1).

B. — *Étude des substances à l'état solide.* — L'étude des spectres d'absorption de certains corps à l'état solide a été réalisée en utilisant la méthode par réflexion décrite par T. Guilmart et R. Freymann (10).

Les courbes ont été tracées en portant en abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes exprimées en Å) et en ordonnées les valeurs du rapport $\frac{\Delta}{\Delta_0}$ de l'opacité optique du produit à l'opacité optique du carbonate de calcium.

REMARQUE. — 1° L'erreur expérimentale entre deux déterminations est de l'ordre de 5 0/0.

2° Les déviations microphotométriques étant d'autant moins importantes que la lumière réfléchie par la substance à étudier est plus forte et par conséquent que l'absorption est plus faible, il en résulte une petite sensibilité de la méthode pour les faibles absorptions.

II. — Préparation et purification des substances.

A. — Étude des produits de condensation de l'anhydride phthalique avec la phénylhydrazine.

1° *Mono-phénylhydrazide de l'acide phthalique (Ia).* — Lamelles blanches (alcool à 95°). P. F. lent 167° (déc.), P. F. instantané 212° (déc.). — Cette substance a été préparée (13) par action d'une molécule de phénylhydrazine (10,8 g) sur une molécule d'anhydride phthalique (14,8 g) en solution dans du benzène (275 cm³) chauffé à l'ébullition (rendement 80 0/0).

Analyse (Dumas). — C₁₅H₁₁O₃N₂. Cal. 10,93 Tr. 10,80.

2° *Di-β.β'-phénylhydrazide de l'acide phthalique (IIa).* — Poudre microcristalline blanche (alcool à 95°). P. F. instantané 230° (déc.). — Ce composé a été obtenu en traitant une molécule d'anhydride phthalique (14,8 g) par un grand excès de phénylhydrazine (90 g) sans solvant à la température ordinaire.

Après avoir abandonné le mélange pendant trois jours, on essore le produit formé que l'on lave avec de l'alcool, de l'éther puis de l'éther de pétrole (rendement 70 0/0).

Le produit ainsi obtenu est tout à fait incolore; après plusieurs cristallisations dans de l'alcool, il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline blanche. Cette substance est soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, très peu soluble dans le chloroforme, à peu près insoluble dans le benzène et l'éther. Son point de fusion *instantané* pris sur le bloc Maquenne est de 230° (déc.); or, pour ce même produit, B. Hotte (13) indique un point de fusion de 191° et J. Scheiber (14) de 161°.

Du fait de ces écarts entre les données de ces auteurs et de nous-mêmes, nous avons préparé ce même produit, la di-β.β'-phénylhydrazide de l'acide phthalique, en opérant suivant B. Hotte (13). Nous avons obtenu de cette façon une substance incolore de P. F. *instantané* 230° (déc.) qui s'est montrée *identique* à l'échantillon décrit ci-dessus.

Analyse. — $C_{20}H_{15}O_2N_3$ Cal. C 69,86 H 5,20 N 16,18
 Tr. C 68,46 H 5,52 N 16,52
 et 16,61

Ces écarts entre valeurs trouvées et calculées doivent provenir du fait que le produit considéré brûle très difficilement.

La di- β . β '-phénylhydrazide de l'acide phtalique se décompose par fusion en donnant la β . β -phtalyl-phénylhydrazine.

3° β . β -phtalyl-phénylhydrazine (IIla). — P. F. 183-184°. — Ce composé a été très étudié par suite de sa propriété d'exister sous deux formes cristallines.

Nous l'avons préparé, avec un bon rendement, en faisant agir, à la température ordinaire, la phénylhydrazine (0,1 mol.) sur une solution d'anhydride phtalique (0,1 mol.) dans l'acide acétique cristallisable (100 cm³); dans ces conditions, il se forme à peu près *uniquement* la β . β -phtalyl-phénylhydrazine.

REMARQUE. — Nous avons tenté de préparer la β . β -phtalyl-phénylhydrazine en condensant l'aniline avec la N-bromo-phtalimide (16) ou la N-chloro-phtalimide (17). Tous les essais ont échoué et nous avons chaque fois obtenu de la phtalimide.

Obtention des deux variétés cristallines. — Nous avons obtenu ces deux variétés à l'état pur, l'une sous la forme de cristaux *jaune clair* et l'autre sous la forme de cristaux *jaune pâle*.

a) VARIÉTÉ JAUNE CLAIR. — Cette forme a été très facilement obtenue en opérant la cristallisation de la β . β -phtalyl-phénylhydrazine dans une étuve chauffée vers 90-100°. Le solvant utilisé a été l'acide acétique ou, de préférence, le toluène.

Les cristaux *jaune clair*, ainsi formés, fondent à 183-184°, le point de fusion étant déterminé *instantanément* par projection sur le bloc Maquenne ou par chauffage du produit à partir de la température ordinaire.

b) VARIÉTÉ JAUNE TRÈS PALE. — Pour obtenir cette forme nous avons opéré suivant F. Dunlap (6), le solvant étant l'alcool ou l'acide acétique. La concentration doit être telle que la cristallisation ne commence que lorsque la solution est revenue à la température ordinaire. Parfois, à côté des cristaux *jaune pâle* ayant la forme de larges aiguilles plates, se trouvent quelques cristaux de la variété *jaune clair* qu'il est très facile de séparer à la pince.

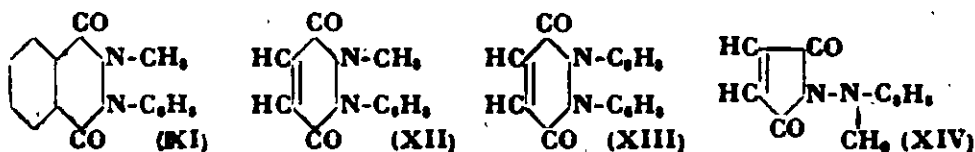
Si l'on chauffe ces cristaux *jaune pâle* sur le bloc Maquenne, il se produit un changement de couleur à une température qui varie suivant la vitesse du chauffage mais qui est voisine de 130°: il y a transformation de la forme *jaune pâle* en forme *jaune clair* et, le chauffage continuant, on observe la fusion du produit comme ci-dessus à 183-184°;

4° α . β -phtalyl-phénylhydrazine (IVa). — Petits cristaux brillants agglomérés (alcool à 95°). P. F. 212°. — Cette substance a été préparée avec un bon rendement en faisant agir la phénylhydrazine (0,5 mol.) sur une solution alcoolique concentrée bouillante d'anhydride phtalique (0,5 mol. dans 325 cm³ d'alcool). La préparation a été chauffée 24 heures à reflux; après que l'alcool ait été distillé à la pression ordinaire, le résidu solide a été dissous dans du chloroforme et la solution chloroformique épuisée avec une solution aqueuse diluée de potasse. L' α β -phtalyl-

phénylhydrazine est précipitée, ensuite, de la solution de potasse par addition d'acide chlorhydrique.

REMARQUE. — B. Hôte (13) a contesté l'exactitude du travail de G. Pellizari (19) qui préparait l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine en faisant agir des quantités équimoléculaires d'anhydride phtalique et de phénylhydrazine, comme nous-mêmes l'avons préparée; il a prétendu n'avoir pu obtenir l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine que lorsqu'il prenait 2 molécules de phénylhydrazine pour 1 molécule d'anhydride phtalique.

[β -MÉTHYL- α . β -PHTALYL-PHÉNYLHYDRAZINE (XI). — Aiguilles incolores (alcool + éther). P. F. 125°. — Ce produit a été préparé en faisant agir l'iodure de méthyle sur le sel de potassium de l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine en solution dans l'alcool.



La β -méthyl- α . β -phtalyl-phénylhydrazine ainsi obtenue, purifiée par des cristallisations dans de l'alcool additionné d'un peu d'éther, est un produit tout à fait incolore qui se présente sous forme de belles aiguilles fondant à 125°.

REMARQUE. — G. Pellizari (20) ayant décrit la β -méthyl- α . β -phtalyl-phénylhydrazine comme étant un produit jaune, nous avons cherché à obtenir à nouveau ce composé en utilisant le procédé de préparation de cet auteur. La β -méthyl- α . β -phtalyl-phénylhydrazine ainsi obtenue était tout à fait incolore et identique à notre précédent échantillon.

B. — Etude des produits de condensation de l'anhydride phtalique avec l' α -méthyl-phénylhydrazine.

1° Mono-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (Ib). — P. F. 183° (déc.). — Ce composé, qui, à notre connaissance, n'a pas encore été décrit, a été obtenu avec un rendement à peu près quantitatif en faisant agir une molécule d' α -méthyl-phénylhydrazine (4,7 g) sur une molécule d'anhydride phtalique (5,8 g) en solution dans du benzène (150 cm³) à la température ordinaire. Le produit ainsi formé est essoré après quelque temps de repos.

Purifiée par des cristallisations dans un mélange d'éther (additionné d'une très faible quantité d'alcool) et d'éther de pétrole, la mono-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique cristallise sous forme de très petites écailles incolores de P. F. 183° (déc.).

Analyse. — $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Cal. C 66,66 H 5,18 N 10,87
Tr. C 66,75 H 5,59 N 10,64

Ce composé est extrêmement soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther et le chloroforme, à peu près insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole. Par fusion, il se décompose et donne la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (P. F. 125°).

2° Di- β . β '-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique (IIb). — P. F. instantané 203°. — Cette substance, qui, à notre connaissance, n'a pas encore été décrite, a été obtenue en faible quantité à côté de la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine

lorsque l'on chauffe 1 h. 1/2 à 130° un mélange d'une molécule d'anhydride phtalique (5,8 g) et de deux molécules d' α -méthyl-phénylhydrazine (9,4 g). Après refroidissement, on essore la masse cristalline formée qui est constituée par un mélange de cristaux blancs et jaunes que l'on lave à l'alcool et à l'éther et que l'on sépare facilement par des dissolutions et cristallisations fractionnées par suite de leur différence de solubilité dans l'alcool.

Le produit jaune, très soluble dans l'alcool, est constitué par de la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine et le produit blanc, par de la di- β . β '-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique. Cette dernière substance, qui est très peu soluble dans l'alcool, se présente à l'état brut sous forme de granules blanches; purifiée par des cristallisations dans de l'alcool suivies de lavage à l'éther, solvant dans lequel elle est insoluble, la di- β . β '-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique se présente sous forme de très beaux petits cristaux brillants et incolores (prismes) de point de fusion *instantané* 203°.

Analyse. — $C_{17}H_{15}O_3N_3$ Cal. C 70,58 H 5,88 N 14,90
Tr. C 71,03 H 6,25 N 15,70

Comme le produit correspondant (IIa) de la série de la phénylhydrazine, ce composé brûle difficilement.

REMARQUE I. — Nous avons essayé d'obtenir la di- β . β '-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique par action de l' α -méthyl-phénylhydrazine sur la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine, le terme correspondant de la série de la phénylhydrazine ayant été obtenu d'une façon analogue. Nous avons chauffé plusieurs heures, au bain-marie, des quantités équimoléculaires d' α -méthyl-phénylhydrazine et de β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine en solution alcoolique; dans ces conditions, nous avons récupéré la matière première inaltérée.

REMARQUE II. — Contrairement à la di- β . β '-phénylhydrazide de l'acide phtalique, la di- β . β '-[α -méthyl-phénylhydrazide] de l'acide phtalique chauffée à son point de fusion, sur le bloc Maquenne, ne semble pas subir de décomposition.

3° β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine (IIIb). — P. F. 125°. — Cette substance a été préparée très facilement en chauffant à reflux des quantités équimoléculaires d' α -méthyl-phénylhydrazine et d'anhydride phtalique en solution soit dans l'alcool, soit dans le benzène, soit dans l'acide acétique. Nous l'avons également obtenue en faisant agir une molécule d' α -méthyl-phénylhydrazine sur une molécule d'anhydride phtalique, *sans solvant*, à 130°.

En opérant dans le benzène à l'ébullition (10 heures), le rendement est à peu près quantitatif: 5,8 g d'anhydride phtalique sont dissous dans 120 cm³ de benzène et, à la solution bouillante, on ajoute 4,7 g d' α -méthyl-phénylhydrazine.

Analyse (Dumas). — $C_{17}H_{15}O_3N_3$ Cal. 11,11 Tr. 10,94.

REMARQUE I. — Nous avons également obtenu la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine avec un bon rendement en chauffant plusieurs heures à l'ébullition une solution de β . β -phtalyl-phénylhydrazine dans de la potasse alcoolique avec un excès d'iodure de méthyle.

REMARQUE II. — Comme pour la β . β -phtalyl-phénylhydrazine, nous avons essayé de préparer la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine en condensant la N-bromo-phtalimide avec la N-méthyl-aniline. Les résultats ont également été négatifs.

Obtention des deux variétés cristallines. — La β . β -phtalyl- α -

méthyl-phénylhydrazine possède, de même que la β . β -phtalyl-phénylhydrazine, la propriété d'exister sous *deux variétés cristallines* qui ont été déjà décrites par F. D. Chattaway et D. F. S. Wunsch (7), l'une *jaune orange* et l'autre *jaune vert*.

a) VARIÉTÉ JAUNE ORANGE. — Nous avons obtenu cette forme à l'état pur en opérant la cristallisation de la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine en solution dans du toluène dans une étuve réglée préalablement à 60°.

Les cristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles *jaune orange* qui fondent à 125°.

b) VARIÉTÉ JAUNE VERT. — Pour obtenir cette forme, nous avons dissous la β . β -phtalyl- α -méthyl-phénylhydrazine dans de l'alcool de telle sorte que la solution soit presque saturée à la température ordinaire. La concentration doit être telle que la cristallisation ne commence à la température ordinaire que par l'introduction d'une amorce constituée par un cristal *jaune vert*. De cette façon, nous avons obtenu, côte à côte, au bout d'un certain nombre de jours, les deux espèces cristallines parmi lesquelles la variété *jaune vert* domine très nettement; ces deux espèces, sont séparées à la pince : la variété *jaune vert* se présente sous forme de gros cristaux tandis que la variété *jaune orange* se trouve sous forme d'aiguilles.

La variété *jaune vert* chauffée se transforme avant son point de fusion (vers 110°) en variété *jaune orange* et, le chauffage continuant, on observe le point de fusion de cette dernière forme à 125° comme plus haut.

C. — α . β -malonyl-phénylhydrazine. — P. F. 198°.

Cette substance a été préparée en faisant agir une molécule de β -acétyl-phénylhydrazine (30 g) sur une molécule d'acide malonique (21 g) en présence d'une molécule de trichlorure de phosphore (56 g) (21); elle a été purifiée par des cristallisations dans un mélange hydroalcoolique à 50 0/0 en la traitant par du noir végétal.

L' α . β -malonyl-phénylhydrazine ainsi purifiée se présente sous forme de merveilleuses lamelles nacrées qui fondent à 198°.

REMARQUE. — Comme A. Michaelis et K. Schenk (21) ont indiqué pour ce composé un point de fusion de 192° et comme la *di*- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique fond à 202°, nous avons vérifié que nous étions bien en présence de l' α . β -malonyl-phénylhydrazine en prenant le point de fusion du mélange de ce produit et de la *di*- β . β' -phénylhydrazide de l'acide malonique préparée par ailleurs (2); nous avons trouvé une dépression très nette, le mélange fondant à 185°. Les spectres d'absorption de ces deux produits sont d'ailleurs très différents.

D. — α . β -maléinyl-phénylhydrazine (X). — P. F. instantané 265°.

Cette substance a été préparée avec un excellent rendement par action d'une molécule de phénylhydrazine (5,5 g) sur une molécule d'anhydride maléique (5 g) en solution dans de l'acide acétique pur (20 cm³). Le mélange a été chauffé environ 20 minutes à reflux. L' α . β -maléinyl-phénylhydrazine cristallise au sein du mélange et le produit restant en solution précipite par addition ultérieure d'eau.

Purifié par des cristallisations dans de l'alcool à 95°, ce com-

posé se présente alors sous forme de feuillets blancs nacrés ou de petites aiguilles de point de fusion instantané 265°. Il se dissout très facilement dans la potasse à froid et reprécipite inchangé par addition d'acide.

β -méthyl- α . β -maléinyl-phénylhydrazine (XII). — P. F. 69° environ. — Ce produit s'obtient en faisant agir l'iodure de méthyle sur le sel de potassium de l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine en solution alcoolique.

Il est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle. Nous l'avons recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir optiquement pur, il se trouvait toujours souillé d'iode.

Analyse (Dumas). — $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Cal. 13,86 Tr. 13,68

β -éthyl- α . β -maléinyl-phénylhydrazine (XIII). — P. F. 87°. — Cette substance a été préparée, comme le produit précédent, par action du bromure d'éthyle sur le sel de potassium de l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine en solution alcoolique. Purifiée par des cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme de magnifiques aiguilles blanches soyeuses de point de fusion 87°.

Analyse (Dumas). — $C_{13}H_{12}O_2N_2$, Cal. 12,96 Tr. 13,30

L' α . β -maléinyl-phénylhydrazine a été considérée jusqu'à présent par les différents auteurs comme étant la β . β -maléinyl-phénylhydrazine.

Tout d'abord, B. Hötte (13), en chauffant à 140-150° des quantités équimoléculaires d'anhydride maléique et de phénylhydrazine, a obtenu avec beaucoup de difficultés un produit cristallisé jaunâtre de point de fusion 258-259°. L'analyse de sa substance l'a conduit à la formule brute $C_{16}H_8O_4N_2$. Sans argument chimique à l'appui, il lui a attribué alors la structure de la β . β -maléinyl-phénylhydrazine, sans même envisager la possibilité d'avoir obtenu l'isomère α . β , probablement par analogie avec ce qu'il avait observé dans la série des phtalyl-phénylhydrazines. Il considérait en effet, contrairement à ce que nous avons constaté, que la préparation de l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine exige la mise en action de *deux molécules* de phénylhydrazine pour *une molécule* d'anhydride phtalique.

Par la suite, P. Duden (22), puis E. Jolles (23), se basant sur les résultats obtenus par B. Hötte, ont identifié à la β . β -maléinyl-phénylhydrazine décrite par cet auteur le composé qu'ils avaient préparé en faisant agir la phénylhydrazine soit sur l'acide soit sur l'anhydride maléique en solution acétique.

Enfin, lors d'une précédente étude sur les phénylhydrazides des diacides (1), nous avons obtenu un produit dont les propriétés correspondaient à celles de la substance décrite par ces différents auteurs et, par suite, nous avons publié sa courbe d'absorption dans l'ultra-violet moyen comme étant celle de la β . β -maléinyl-phénylhydrazine. Or l'étude présente effectuée sur les phtalyl-phénylhydrazines nous permet de montrer que nous étions en présence de l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine.

Nous avons déjà exposé plus haut les raisons d'ordre spectral qui nous font attribuer à la maléinyl-phénylhydrazine considérée la structure d'une phénylhydrazine α . β -disubstituée (VIII).

Au point de vue chimique, nous avons constaté, ainsi que P. Duden l'avait noté, que la maléinyl-phénylhydrazine considérée ne présente pas la réaction colorée de Bülow caractéristique des hydrazides symétriques. Or, nous avons observé que l' α . β -phtalyl-phénylhydrazine et l' α . β -malonyl-phénylhydrazine ne donnent pas non plus de coloration avec le perchlorure de fer et l'acide sulfurique concentré tandis que la β . β -phtalyl-phénylhydrazine et la β . β -malonyl-phénylhydrazine fournissent une coloration rouge violet avec ces réactifs.

REMARQUE. — Comme, en particulier, l' α . β -dibenzoyl-phénylhydrazine et l' α . β -diacétyl-phénylhydrazine présentent la réaction colorée de Bülow, il semble que ce soit la présence d'un cycle, dont font partie les deux atomes d'azote de la phénylhydrazine, qui empêche cette réaction de se produire dans le cas des α . β -phtalyl-phénylhydrazine et α . β -malonyl-phénylhydrazine de même que pour notre maléinyl-phénylhydrazine.

D'autre part si la maléinyl-phénylhydrazine considérée a bien la constitution de l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine (VIII) que nous lui avons attribuée, le dérivé de même type de structure correspondant à l' α -méthyl-phénylhydrazine *ne peut pas exister*. Au contraire, si nous sommes en présence de la β . β -maléinyl-phénylhydrazine (VII), le dérivé de structure analogue correspondant à l' α -méthyl-phénylhydrazine, la β . β -maléinyl- α -méthyl-phénylhydrazine (XIV), devrait être obtenue aisément par condensation directe de l' α -méthyl-phénylhydrazine et de l'anhydride maléique et ce produit devrait être identique au composé très bien cristallisé (XII) que nous avons préparé ci-dessus par action de l'iodure de méthyle sur le sel de potassium de notre maléinyl-phénylhydrazine.

Or, nous n'avons jamais pu obtenir, jusqu'à présent, de dérivé *cristallisé* en condensant l' α -méthyl-phénylhydrazine et l'anhydride maléique, ni en solution dans l'acide acétique pur, ni en solution benzénique. Et pourtant, dans le cas des phtalyl-phénylhydrazines, nous avons observé que l'anhydride phtalique réagissait aussi facilement sur l' α -méthyl-phénylhydrazine que sur la phénylhydrazine.

Par conséquent, de ces observations et du comportement du produit considéré, on peut déduire qu'on est en présence non pas de la β . β -maléinyl-phénylhydrazine (VII) mais de l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine (VIII).

REMARQUE. — Nous poursuivons actuellement l'étude des dérivés de la phénylhydrazine et de l'anhydride maléique. Nous avons répété l'expérience de B. Hötte et avons obtenu un produit blanc de P. F. instantané 265° identique à l' α . β -maléinyl-phénylhydrazine obtenue ci-dessus : identité du point de fusion, du spectre d'absorption U-V, réaction de Bülow négative, etc.

Dans la réaction, nous avons également obtenu une portion résineuse marron brique dont nous n'avons pu extraire de produit bien cristallisé.

E. — 3-phénylhydrazo-phtalide. P. F. 156°.

Cette substance a été préparée par oxydation de la phénylhydrazone de l'acide o-phtalaldéhydrique en traitant cette phénylhydrazone en solution acétonique par de la mercuriacétamide (3).

Le produit obtenu, qui a été recristallisé dans de l'acétone aqueux, est jaune et fond à 156° (bain de mercure).

Phénylhydrazone de l'acide o-phtalaldéhydrique. — P. F. instan-

tané 160°. — Cette phénylhydrazone a été obtenue avec un rendement théorique suivant P. C. Mitter et J. N. Sen (3) en faisant agir une molécule de chlorhydrate de phénylhydrazine (5,8 g) en solution aqueuse (150 cm³) sur une molécule d'acide *o*-phthalaldéhydrique (6 g) dissoute dans une solution aqueuse de carbonate de sodium (0,75 mol.). Le produit jaune que nous avons ainsi obtenu a été purifié par des cristallisations dans de l'alcool chaud; son point de fusion *instantané* est de 160° tandis que P. C. Mitter et J. N. Sen indiquent 106°. Nous remarquerons, à ce propos, que le point de fusion de cette substance varie suivant la vitesse du chauffage; toutefois, même en chauffant le produit à partir de la température ordinaire, nous ne sommes jamais arrivés au-dessous de 115-120°.

Étant donnée cette différence dans les indications du point de fusion de la phénylhydrazone de l'acide *o*-phthalaldéhydrique, nous avons contrôlé l'identité et la pureté de notre matière première, l'acide *o*-phthalaldéhydrique, en préparant sa méthyl-phénylhydrazone.

Méthyl-phénylhydrazone de l'acide phthalaldéhydrique. — P. F. 167°. — Cette substance a été obtenue avec un rendement quantitatif, en chauffant des quantités équimoléculaires d' α -méthyl-phénylhydrazine et d'acide *o*-phthalaldéhydrique en solution alcoolique (25). Purifiée par des cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, elle présentait toutes les propriétés indiquées pour ce composé par O. Allendorff et, en particulier, fondait à 167°.

Acide o-phthalaldéhydrique. — P. F. 97°. — Cet acide a été préparé par oxydation ménagée du naphthalène, en milieu alcalin (soude 0,5 N), au moyen du permanganate de potassium (26).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, **7**, 766. — (2) Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1599. — (3) P. C. MITTER et J. N. SEN, *J. Chem. Soc.*, 1919, **115**, 1145. — (4) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 427. — (5) Mme P. RAMART, J. HOCH et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 481. — (6) F. DUNLAP, *J. amer. chem. Soc.*, 1905, **27**, 1091. — (7) F. D. CHATTAWAY et D. F. S. WUNSCH, *J. Chem. Soc.*, 1911, **90**, 2253. — (8) N. V. SIDGWICK, *J. Chem. Soc.*, 1915, **197**, 672. — (9) F. D. CHATTAWAY et W. J. LAMBERT, *J. Chem. Soc.*, 1915, **197**, 1773. — (10) T. GUILMART et R. FREYMAN, *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1938, **17**, 199; T. GUILMART, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, **5**, 1209. — (11) Mlle D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 246. — (12) B. HÖTTE, *J. prakt. chem.*, 1887, **36**, 295. — P. DUDEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1893, **26**, 121. — E. JOLLES, *Gazz. Chim. Italiana*, 1936, **66**, 717. — (13) B. HÖTTE, *J. prakt. chem.*, 1887, **35**, 265. — (14) J. SCHEIBER, *Ann.*, 1912, **339**, 151. — (15) B. HÖTTE, *J. Prakt. chem.*, 1887, **35**, 270. — F. DUNLAP, *J. amer. chem. Soc.*, 1905, **27**, 1091. — (16) K. MEINEL, *Ann.*, 1935, **516**, 242. — (17) J. BREDT et H. HOF, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1900, **33**, 24. — (18) D. R. P., 215.339. *Frdl.* 1908-1910, **9**, 123. — (19) G. PELLIZARI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1886, **16**, 204; 1887, **17**, 282; *Giornale l'Orosi*, 1887, Jahrg. X, Heft 6 (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1887, **20**, Referate 512). — (20) G. PELLIZARI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1887, **17**, 278. — (21) A. MICHAELIS et K. SCHENK, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1907, **40**, 3568. — (22) P. DUDEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1893, **26**, 121. (23) E. JOLLES, *Gazz. Chim. Italiana*, 1936, **66**, 717. — (24) O. WIDMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1894, **27**, 2965. (25) O. ALLENDORFF, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1891, **24**, 2352. — (26) *Organic Syntheses*, t. XVI, p. 68, New-York 1936.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne).

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MARS 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. GODEAU, RACINE, CUISSARD, HILLAIREAUD et BRUSSET.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

M. Marcel LOIR, ingénieur chimiste I.C.L., licencié ès-sciences, administrateur des parfums Psyché, 142, rue de Courcelles, à Neuilly (Seine). Présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

L'oxydation chromique en analyse quantitative, par H. CORDEBAUD, pharmacien supérieur. Docteur en pharmacie. Nancy, Société d'impressions typographiques, 1941.

M. le Président donne la parole à M. DENIVELLE qui lit une notice nécrologique relative à M. Martin BATTEGAY.

M. Martin BATTEGAY, directeur de l'École supérieure de Chimie de Mulhouse, est mort à Toulouse le 28 février dernier, après une longue maladie.

M. Martin BATTEGAY est né à Mulhouse le 12 juillet 1883; après de brillantes études à l'École de Chimie de cette ville, il fut assistant de Noëlting, sous la direction duquel il prépara une thèse de doctorat qu'il présenta à l'Université de Bâle.

M. BATTEGAY, après divers stages en Suisse et en Autriche, entra comme ingénieur-chimiste dans l'industrie de la teinture et de l'impression sur tissus; il était directeur des Établissements J. Heilmann à Mulhouse, lorsqu'il fut appelé en 1919, à la succession de Noëlting dans la chaire de Chimie appliquée à l'industrie des matières colorantes et des fibres textiles, de l'École de Chimie de sa ville natale. Sans hésitation, M. BATTEGAY abandonna alors une situation industrielle de premier plan, pour se vouer à l'enseignement et à la recherche scientifique à laquelle il n'avait d'ailleurs cessé de s'intéresser tout au long de sa carrière industrielle.

En 1926, M. BATTEGAY prenait la direction de l'École. Il avait été nommé chevalier de la Légion d'Honneur dans la promotion Pasteur en 1924.

La vie de M. BATTEGAY, au cours des vingt dernières années, fut étroitement liée à la vie et au développement de l'École de Chimie de Mulhouse dont il voulut, suivant une tradition déjà ancienne, maintenir l'enseignement au niveau de celui de la Section chimie de l'École Polytechnique fédérale de Zurich. Cette tâche fut à elle seule, lourde, car il s'agissait avec un budget autonome, et pendant longtemps sans aucune subvention de l'État, de faire vivre de nombreuses chaires et d'entretenir outre les laboratoires d'étudiants, des laboratoires de recherches vivants. La réussite de M. BATTEGAY, dans ce domaine, fut complète.

Travailleur infatigable, il mena de front la direction de l'École, son enseignement et ses recherches; très au courant de l'évolution de l'industrie chimique, il sut adapter l'enseignement de l'École aux besoins de cette industrie.

Les anciens collaborateurs et les collègues de M. BATTEGAY se souviendront de son enthousiasme pour la recherche tant en matière de science pure, qu'en matière de sciences appliquées. Quant à ses anciens élèves, ils conserveront tous de ce maître incomparable, un profond souvenir.

Dans une notice qui paraîtra au *Bulletin de la Société chimique*, nous retracerons l'œuvre scientifique du disparu.

I. — Synthèse de la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 et de ses dérivés, par Ch. MARSCHALK.

L'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 se laisse facilement cycliser en phtaloyl-6.7-coumaranone-2 sa lactone; celle-ci contient un groupement méthylénique très actif qui est mis en évidence par des condensations diverses avec des aldéhydes, la *p*-nitroso-diméthylaniline, l'isatine et son alpha-anilide, la thionaphtène-quinone et son *p*-diméthyl-cimino-anile-2, l'acénaphtène quinone.

Le phtaloyl-6.7-coumaranone-2, 3-*p*-diméthylamino-anile-3 est à son tour susceptible de condenser avec des groupements méthyléniques actifs, par exemple le β -oxythionaphtène. Les réactions qui conduisent à l'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 et à sa lactone ont pu être appliquées à la synthèse de leurs produits de substitution et à celle de coumaranones-2-polynucléaires contenant 4 et 5 noyaux benzéniques condensés.

II. — *Synthèse du diphtaloyl-6.7.6'.7'. Isooxindigo, son isomérisation en diphtaloyl-dibenzo-3.4.7.8-naphtyrone*, par Ch. MARSCHALK.

L'action du chlorure de thionyle en milieu nitrobenzénique sur l'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 aboutit à un produit rouge orangé qui se forme également à partir de sa lactone, la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 par l'action de différents agents d'oxydation (SOCl_2 , S_2Cl_2 , FeCl_3 , CrO_3 , Br).

Le même corps se forme par condensation du phtaloyl-6.7-coumarane-dione-2.3-*p*-diméthylamino-anile-3 avec la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 en milieu d'anhydride acétique.

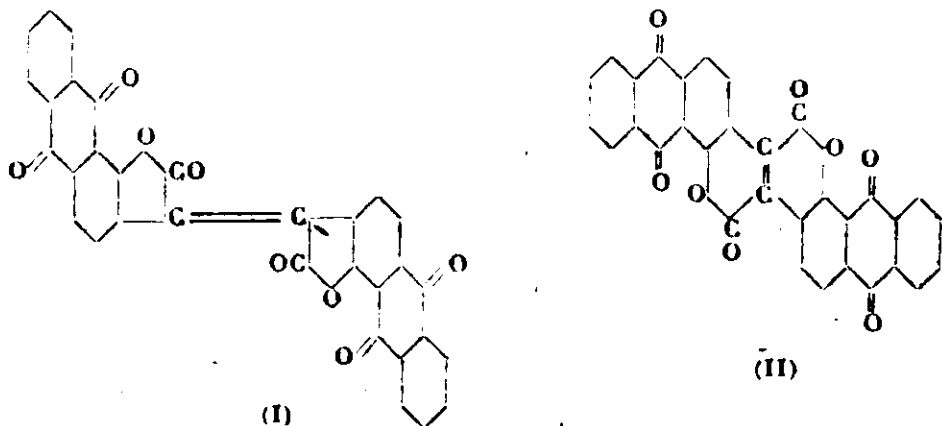
L'acide sulfurique concentré transformé le corps rouge-orangé I en un isomère jaune auquel est attribuée la constitution d'une diphtaloyl-dibenzo-naphtyrone II.

Le même résultat est obtenu par hydrolyse alcaline de I et recyclisation de l'acide en résultant par l'acide sulfurique concentré.

D'autres agents de cyclisation (anhydride acétique, SOCl_2) produisent un corps orangé-jaune qui est un mélange des deux isomères difficile à séparer.

Le parallélisme est établi entre ces synthèses, dont les principales ont déjà été mentionnées en 1936-1938, et les travaux récents de P. Chovin concernant la synthèse de l'isooxindigo et de la dibenzo-3.4.7.8-naphtyrone (Ch. MARSCHALK, F. KÖNIG, N. OUROUSSOFF, *Bulletin*, 1936, 3, 1567; MARSCHALK, *Annuaire des Anciens Elèves E. C. M.*, 1938, 113; P. CHOVIN, *Bulletin*, 1941, 8, 645).

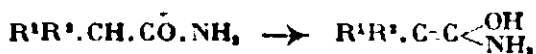
Discussion des arguments qui ont décidé l'auteur d'attribuer et de maintenir la constitution isooxindigoïde pour les isomères rouge-orangé, de préférence à la constitution naphtyrone.



Sur la saponification des amides, par MM. DELÉPINE et BADOCH.

Lors de l'étude des amides des acides époxy-2.6-heptane-carboxyliques-3, les auteurs avaient observé qu'en milieu alcalin les deux amides fus. à 72° et 159°, provenant des acides respectivement fus. à 92° et 89°, donnaient par saponification un seul acide, celui qui fond à 89°. En milieu acide, chaque amide redonne son acide générateur. Il y a donc en milieu alcalin une isomérisation qui ne se produit pas en milieu acide. L'explication avait été laissée de côté, en vue d'une étude ultérieure.

Elle repose sur le fait qu'à côté de la tautométrie si souvent envisagée, céto-amine ou amide vrai $\text{R.CO.NH}_2 \rightarrow \text{R.C(OH)(NH)}$, il en existe une autre, énol-amine, qui exige la participation d'un atome d'hydrogène porté par le carbone voisin du CO , soit :

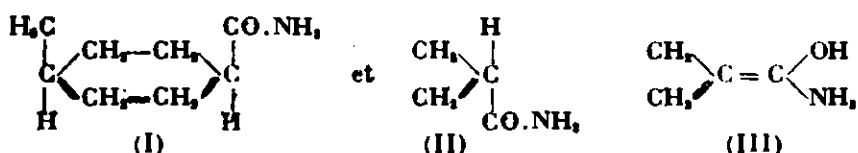


Dans ce cas, nombre d'amides isomères (stéréoisomères ou isomères géométriques, prennent une forme commune à partir de laquelle ils retournent à la forme la plus stable : amide ou acide en provenant.

Cette transformation ne peut s'apercevoir que si la molécule contient un atome de carbone asymétrique contigu à la fonction amide ou si cette fonction appartient à un cycle dans lequel elle peut prendre les positions *cis* et *trans*. De plus, s'il n'y a qu'un atome de carbone asymétrique, il faut partir des amides actifs.

Les auteurs ont examiné quatre cas : 1° amide de l'acide phényléthylacétique actif; 2° phényl-isotérine racémique; 3° amides camphoriques actifs; 4° amides hexahydro-*p*-toluïques. Ces cas couvrent les principales, sinon toutes les possibilités d'isomérisation constatables. Dans tous les cas, ces prévisions sont justifiées par les résultats.

Pour expliciter, soit le cas des amides hexahydro-*p*-toluiques. On peut avoir les formes I et II :



Par la tautomérisation énoïl-amine III, on passe par une forme commune aux deux amides; la saponification conduira donc à la forme la plus stable, ou à un mélange de formes en équilibre qui aboutiront à un même acide ou à deux acides, quel que soit l'amide de départ. Ici, il s'agit d'un cas où il n'existe pas de corps actif. Il est évident que l'amide diméthyl-4.4 hexahydrobenzoïque doit subir des transformations analogues, mais on ne peut pas s'en apercevoir. De même un amide RR.CH.CO.NH_2 peut passer par le stade $\text{RR.C} = \text{C(OH)NH}_2$, sans qu'on le soupçonne; de même aussi, si on partait du racémique $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH.CO.NH}_2$, on ne pourrait rien voir, puisque l'amide et l'acide d'arrivée seraient identiques à ceux du départ. Si l'on part d'un amide actif à un seul atome de carbone, il est évident que le passage par la forme énoïl-amine conduira à un racémique; la transformation sera jugée par l'absence de pouvoir rotatoire ou bien par la différence des propriétés physiques du corps actif et du racémique, etc.

Les autres détails et l'interprétation seraient trop longs à transcrire ici. On les trouvera, ainsi que les antériorités, dans le mémoire qui sera publié aux *Annales*.

La saponification en milieu acide ne donne pas lieu à isomérisation (en gros). Il y a donc un processus de saponification acide différent de celui de la saponification alcaline.

Recherches sur des sels d'alcorylmercures, par P. RUMPF.

Description d'un mode opératoire, rapide et sans danger, permettant d'obtenir économiquement une quantité importante d'un sel d'éthylmercure à partir de bromure d'éthylmagnésium et de chlorure mercurique. Généralisation à quelques homologues supérieurs, encore inconnus pour la plupart (hydroxydes, nitrates, chlorures, bromures de dodécyl-, tétradécyl-, hexadécyl- et octodécylmercure, perchlorate d'hexadécylmercure).

Par condensation des hydroxydes d'éthyl- et de dodécylmercure avec les sels de sodium de divers mercapto-acides, préparation de composés nouveaux, analogues au *menthiolate*. Les uns possèdent une longue chaîne aliphatique, les autres dérivent du naphthalène ou du thiazole. La mise au point de leur synthèse permettra de préciser ce que nous savons des rapports entre la structure et les propriétés bactéricides des organomercuriques.

Tous ces produits ont été soigneusement purifiés, en vue d'une étude physico-chimique ultérieure (basicité des hydroxydes d'alcorylmercures et polarité des groupements R.Hg ; nature et stabilité des liaisons C-Hg , Cl-Hg , Hg-S ...).

Des recherches parallèles ont été entreprises sur les dérivés correspondants de mono-, di- et tri-alcorylétrines.

MM. GAUTIER et LEROI communiquent *quelques résultats d'ordre analytique relatifs à l'amide nicotinique* (vitamine PP). — Les auteurs font remarquer l'intérêt qui s'attache à n'utiliser, comme étalons dans les dosages biologiques, que des échantillons d'amide nicotinique très purs. Ils ont préparé quelques dérivés simples de cet amide dont certains peuvent servir à sa caractérisation et à sa purification : picrate et sels minéraux bien définis, simples et complexes, de la fonction azotée intracyclique; dérivés iodés d'addition, dont un seul (monoiodé) se montre stable. Ils signalent que l'amide complexe fixe le cation ferrique, et qu'il réagit aussi par sa fonction amidée avec les sels de métaux lourds : un hydrogène du groupement CONH_2 peut être substitué par une valence métallique en donnant naissance à des dérivés métalliques (Ag , Hg) bien définis.

SÉANCE DU 24 AVRIL 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Assemblée générale.

M. le Président donne la parole à M. O. BAILLY, rapporteur de la Commission des Finances, pour la lecture du rapport sur les comptes de l'Exercice 1941, présenté par la Commission des Finances.

Ce rapport est approuvé à l'unanimité.

M. le Président remet ensuite les prix aux lauréats de la Société Chimique pour 1942.

Prix Adrian : M. G. WETROFF.

Prix Ancel : M. CHÊNE.

Prix Leblanc : M. H. GUÉRIN.

Assemblée ordinaire.

Est nommé Membre de la Société :

M. LOIR.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

MM. G. HAGEMANN; J. BAISSÉ et R. LOIZEAU, ingénieurs chimistes, chefs de services aux Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville; G. ARAGON, docteur ès-sciences, pharmacien, ingénieur chimiste; P.-L. COUTURIER, docteur ès-sciences, pharmacien, Laboratoire de Recherches des Usines chimiques des Laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville (Seine), présentés par MM. VELLUZ et PENAU.

M. Pierre-Alfred BAUDART, ingénieur-chimiste de l'Université d'Aix-Marseille, licencié ès-sciences, assistant à l'École de Chimie de Marseille, 6, avenue Marius-Cheyssou (Saint-Barnabé), Marseille, présenté par MM. MARGAILLAN et CALAS.

M. Bernard GAUTHIER, pharmacien, 3, square du Port-Royal, à Paris, présenté par MM. SOMMELET et P. POULENC.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 11 avril 1942 par M. QUELET (n° 839-840-841); le 12 avril par M. HARISPE (n° 842); le 23 avril par la COMPAGNIE DE BÉTHUNE (n° 843) réenregistrement du n° 585 du 6 juin 1932.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Lehrbuch der anorganischen Chemie, par W. LANGENBECK, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresde et Leipzig, 1942, 1 vol.

M. LE PRÉSIDENT fait part du décès du Professeur Jean PERRIN, prix Nobel de Physique, Membre d'Honneur de la Société Chimique de France.

Dans la nuit du 16 au 17 avril décédait à New-York, Jean PERRIN.

La figure de PERRIN était si attachante, son rôle sur la pensée scientifique française fut si actif, enfin cette disparition si loin de ses amis et de ses parents fut si tragique, qu'aucune des pertes récentes, si cruelles pourtant de la science française, n'a pu provoquer une émotion comparable.

Je ne puis et ne veux exposer ici l'œuvre scientifique de Jean PERRIN; une large notice y sera consacrée dans notre *Bulletin*, mais on me permettra de relater les grandes lignes de la vie de cet homme extraordinaire.

Né à Lille le 30 septembre 1870, il entre à l'École Normale en 1891; 6 ans après, agrégé-préparateur et docteur, il en sort pour pénétrer d'emblée à la Sorbonne, comme chargé de cours tout d'abord. Il ne devait plus quitter la Faculté des sciences de Paris jusqu'à sa retraite.

L'œuvre de PERRIN, qui lui valut en 1926 le prix Nobel, est surtout du domaine de la physique, mais elle a eu une telle influence sur le développement de la théorie électronique et des théories concernant le mécanisme des réactions, qu'elle intéresse au plus haut point la chimie moderne. Ses livres célèbres : *Les principes*, *Les atomes*, *Grains de matière et de lumière*, n'ont pas été que des livres de vulgarisation et beaucoup d'entre nous ont tiré un large profit de leur lecture.

Mais plus peut-être que de l'apport de cette œuvre, la Science française doit être reconnaissante envers PERRIN de son effort persévérant en faveur de la recherche. PERRIN fut pour la science un apôtre inlassable et enthousiaste; pour lui fournir des moyens de travail, pour attirer vers la Recherche de jeunes savants, pour découvrir et provoquer des vocations, PERRIN multiplia sans compter les démarches, les conférences, les plaidoyers ardents. Les crédits nécessaires? Jean PERRIN, petit à petit, les obtint : ce furent d'abord ceux, modestes, de la Caisse Nationale des Sciences, puis ceux de la Caisse de la Recherche scientifique. C'est enfin aujourd'hui le Centre National de la Recherche scientifique, pourvu d'un assez large budget autonome qui est le fruit de l'ardente et inlassable campagne de Jean PERRIN. Tous les savants français lui sont redevables des larges moyens mis à leur disposition pour leurs recherches et toute une pléiade de jeunes savants lui doivent d'avoir pu s'engager sur le chemin de la science.

Enfin, il faut rappeler aussi que l'on doit à Jean PERRIN, le Palais de la Découverte, qui eût plus de 2 millions de visiteurs pendant l'Exposition de 1937 et a

survécu à celle-ci. PERRIN dépensa encore sans compter ses démarches, ses conférences enthousiastes pour réaliser cette œuvre hautement éducatrice de laquelle il disait volontiers : « Si de la foule anonyme des visiteurs sort un jour un seul Faraday dont le génie aura été éveillé par cette visite, tous nos efforts seront largement payés. »

Le nom de Jean PERRIN, familier aux savants du monde entier ne saurait donc, en raison de l'ampleur de son œuvre, être oublié des savants français, mais pour ceux qui l'ont connu et approché, il ne saurait, par surcroît être question d'oublier une figure aussi grande et aussi attachante.

Au nom de la Société Chimique de France, j'adresse à la famille de Jean PERRIN, l'hommage de notre douloureuse sympathie.

M. SOSA, au nom de M. DELÉPINE et au sien, communique sur le « *dédoublément du dl-p-méthoxy-phényl-1-butanol-3 en ses composants optiquement actifs. Identification du stéréo-isomère lévogyre avec le méthylbétuligénol* ».

M. TABOURY F. J., en son nom et celui de MM. A. HUGON et P. SEIGNEUR, expose une « *Etude expérimentale du rôle du pouvoir protecteur de la gélatine dans le mécanisme des précipitations périodiques* ».

Les diverses hypothèses proposées jusqu'ici pour expliquer le mécanisme des précipitations périodiques font du phénomène de Liesegang un phénomène de *relaxation* reposant sur l'existence d'un seuil de précipitation. Celui-ci délimite deux domaines, l'un où la précipitation est possible, l'autre où elle ne l'est pas. Les diverses hypothèses ne diffèrent que par la nature de ce seuil : saturation simple, sursaturation, pouvoir protecteur du gel.

Des critiques expérimentales connues permettent de conserver seulement ce dernier point de vue. Nous avons cherché à le contrôler par une réduction du domaine de protection. Ainsi que la théorie le fait prévoir, on a pu changer le rythme de la précipitation jusqu'à cessation de toute périodicité.

La réduction du domaine de protection a été obtenue par l'introduction préalable dans le gel de petites quantités de précipité protégé, réduisant d'autant la quantité que le gel pourra protéger par la suite. Une quantité équivalente de précipité non-protégé ne produit pratiquement aucun effet.

SÉANCE DU VENDREDI 8 MAI 1942.

Présidence de M. L. HACKSPILL, Vice-Président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. HAGEMANN, BAISSÉ, LOIZEAU, ARAGON, COUTURIER, BAUDART, GAUTHIER

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

M. COIN (Louis), Ingénieur-Chimiste, licencié ès sciences, 12, place Bobillot, à Charenton (Seine), présenté par M^{lle} PERNOT et M. JACQUEMAIN.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Gasanalytisches Praktikum, par le Docteur Georg WAGNER, Docent de la Technischen Hochschule de Wien, 1 vol, 120 p., 59 figures. Franz Deuticke, Vienne, 1942.

Le Président donne la parole à M. G. CHAMPETIER, qui présente au nom du Comité de gestion des Tables annuelles de constantes et données numériques les ouvrages suivants :

Tables annuelles de constantes et données numériques.

Fascicule 33. — *Acoustique*, par A. PROCA et E. BAUMGARDT; *Diffusion et osmose*, par H. R. BRUNS.

Fascicule 34. — *Cryométrie, Ebulliométrie*, par W. SWIETOSLAWSKI, M. LAZNIOWSKI et J. POMORSKI.

Fascicule 35. — *Effet Zeeman*, par P. JACQUINOT et R. FORTRAT.

Fascicule 36. — *Ionisation, Emission thermoionique, Potentiels critiques*, par E. BAUER et M. SURDIN; *Rayons électroniques*, par M. ROUAULT et P. AUGER.

Fascicule 37. — *Adsorption*, par H. S. TAYLOR et J. F. WOODMAN.

Fascicule 38. — *Vitesse de réaction*, par R. O. GREFFEITH, MAC KROWN et W. S. SHUTT, Hermann et Cie, éditeurs, Paris, 1941.

M. BRUSSET fait ensuite une conférence très documentée sur la *Chimie des lignites*

qui retint particulièrement l'attention de l'auditoire. Cette conférence, longuement applaudie, paraîtra au Bulletin dès que les circonstances le permettront.

Après un rappel des différents groupes chimiques que l'on distingue dans les lignites : eau, cendres minérales, bitumes, acides humiques, humine, nous examinerons plus particulièrement ces trois derniers.

Les bitumes sont formés de résines et de cires ; ces dernières sont constituées surtout d'acides gras supérieurs en partie libres, en partie étherifiés.

Les acides humiques ont des propriétés colloïdales typiques et une structure submicrocristalline démontrée par de récentes études aux rayons X. La connaissance de leur constitution chimique n'a pas dépassé le stade de la formule partiellement développée.

L'humine à structure fortement condensée forme la majeure partie des combustibles évolués.

SÉANCE DU VENDREDI 22 MAI 1942

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Est nommé Membre de la Société : M. COIN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société : M. PESEZ, Pharmacien, Licencié ès Sciences, Chef de Service aux Usines Chimiques des laboratoires français, 102, route de Noisy, à Romainville (Seine) présenté par MM. PENAU et VELLUZ.

M. CELERIER, Chef des Laboratoires à l'Institut de Recherches pour les Huiles de palme et oléagineux, 2, rue d'Arras, Paris, présentés par MM. DUPONT et TRUCHET.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 9 mai par MM. DELABY et HARISPE 844. — le 19 mai par MM. TRUCHET et DAUNENCHAIL (845).

Électrolyse de l'azohydrate de sodium, par P. JOLIBOIS et J. CLÉRIN.

Les auteurs montrent que l'électrolyse de ce sel en solution pure N/5 peut s'interpréter aussi bien par la théorie classique que par la théorie mettant en jeu l'électrolyse de l'eau. Mais en présence de réducteurs non électrolytes comme le résorcinol ou l'hydroquinone, le dégagement d'azote n'est que le 1/6 de ce que prévoit la théorie classique. La nouvelle théorie interprète ce fait par une utilisation importante de l'oxygène naissant à oxyder la substance organique, au lieu de l'acide azohydrique. La théorie classique ferait intervenir un pouvoir oxydant de l'azote naissant.

Sur la préparation et sur quelques propriétés du glucinium, par R. RÖHMER.

L'auteur obtient du glucinium pur en chauffant à 1350°, dans le vide, du fluorure double de glucinium et de sodium. A cette température, le glucinium et le fluorure de calcium ou de magnésium sont liquides et se séparent en deux couches distinctes. Parmi les réductions, il faut citer celle des phosphates en phosphures et, à 1000°, le déplacement intégral du sodium de son chlorure.

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUIN 1942.

Présidence de M. VAVON, Vice-Président.

Sont nommés Membres de la Société : MM. CELERIER et PESEZ.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société : M. GOGMOS (Robert), étudiant en pharmacie, 72, boulevard de Sébastopol, Paris (3°), présenté par MM. DELABY et HARISPE.

Le Président fait part du décès de Édouard PÉCHARD.

Édouard PÉCHARD est né le 14 octobre 1862 dans une petite localité du Loiret, La Chapelle-Saint-Aveyron, où son père exerçait les fonctions d'instituteur.

Boursier au lycée d'Orléans puis à Saint-Louis, il est reçu à l'École Normale Supérieure en 1882, puis à l'agrégation en 1886.

Après un court séjour en province comme professeur au lycée de Tours et à celui de Bourges, son maître DEBRAY, qui l'avait remarqué rue d'Ulm, lui procure un poste de préparateur à l'École des Hautes Études, ce qui lui permet de préparer une thèse de doctorat sur les acides phosphotungstiques et les phosphotungstates.

Cette thèse, soutenue brillamment en 1890, fait désigner son auteur comme directeur adjoint du laboratoire de chimie de l'École Normale, poste qu'il occupa pendant quarante-deux ans.

En 1894, au moment de la création du P. C. N., Édouard PÉCHARD est nommé chef de travaux, l'année suivante chargé de cours et vingt-cinq ans plus tard professeur sans chaire.

Ses recherches sur le tungstène et le molybdène sont précises et consciencieuses, elles comportent des techniques délicates, par exemple la détermination de chaleurs de formations de composés peu stables et fournissent une utile contribution à l'étude de métaux peu connus auparavant.

Des notes en collaboration avec Baubigny sur la dissociation de l'alun de chrome et sur l'efflorescence du sulfate de cuivre hydraté dénotent également de remarquables qualités de précision et d'observation.

Mais plus encore que le laboratoire, l'enseignement, *ex-cathedra*, passionnait notre collègue. Professeur à l'École Normale de Fontenay-aux-Roses, à la Maison d'Éducation de la Légion d'honneur de Saint-Denis, au P. C. N., à l'École Normale Supérieure, partout son esprit de synthèse, sa clarté, son enthousiasme, servis par une voix claire et sonore, maintenaient l'attention de l'étudiant le moins studieux et lui faisaient trouver trop courte l'heure de cours.

Il a formé, au seul P. C. N., plus de 10.000 élèves, dont certains, à trente ou quarante ans de distance, conservent le souvenir précis des leçons de chimie entendues au début de leurs études supérieures et des expériences qui illustraient ces leçons.

Les hautes qualités pédagogiques de notre collègue se retrouvent dans les livres classiques qu'il a publiés.

Il a transformé le traité élémentaire de Chimie de L. Troost en une véritable petite encyclopédie qui en est à sa 22^e édition.

La chimie élémentaire, spécialement écrite à l'usage du P. C. N. a obtenu également un très vif succès.

Henri MOISSAN lui avait confié la rédaction du chapitre de son Traité de Chimie minérale, relatif aux métaux de platine.

L'affection que lui témoignaient ses élèves, spécialement ceux de l'École Normale, moins nombreux et plus proches, soutint Édouard PÉCHARD aux heures d'épreuve qui ne lui furent pas épargnées.

Il avait épousé une femme charmante, fille de son maître, L. Troost, et eut la douleur de la perdre quelques années plus tard ainsi qu'un fils, mort en bas âge.

Sa vie fut probablement abrégée et ses deux dernières années terriblement assombries par la mort de sa fille aînée, M^{me} FOUBERT. Ce deuil, survenu peu après nos désastres, qui avaient déjà fortement altéré sa santé, hâta sa fin.

Relations entre la structure, l'absorption et la réactivité des corps organiques,
par M^{me} RAMART-LUCAS.

Après avoir montré qu'aucune des lois, proposées par divers savants, concernant les relations entre la structure, la réactivité chimique et l'absorption (ultra-violet et visible) des corps organiques ne pouvait être retenue, M^{me} Ramart a établi, pour la première fois, que parmi les causes qui modifient l'absorption « limite » d'une fonction (celle qu'elle possède dans une série homologue à partir du troisième terme) il faut considérer non seulement les influences qu'exercent sur cette fonction les autres parties de la molécule, mais encore une variation dans la valeur normale des angles valentiels.

Ces recherches ont permis de formuler des règles qui établissent des relations entre l'absorption des corps et leur structure, règles qui se sont trouvées vérifiées dans tous les cas étudiés et dont l'application a permis de préciser la structure encore discutée de grandes classes de corps (matières colorantes par exemple) et de découvrir un nouveau genre d'isomérisie.

S'appuyant sur la conception admise d'après laquelle le comportement chimique des molécules et leur absorption (ultra-violet et visible) se trouvent conditionnés par leurs électrons de valence, M^{me} Ramart a pensé que si une fonction A communique une même absorption à diverses molécules, c'est qu'elle y a même état intérieur, donc même réactivité chimique. Les premières recherches faites en vue de soumettre cette hypothèse au contrôle expérimental établissent que le parallélisme prévu est entièrement vérifié. A une absorption « limite » cor-

respond une réactivité chimique « limite » et toute cause capable de modifier l'absorption « limite » (couplage, variation des angles valentiels) d'une fonction (simple ou complexe) entraîne un changement dans ses vitesses de réaction.

Cet exposé se rapportant aux travaux poursuivis depuis de nombreuses années par l'auteur avec divers collaborateurs a été suivi avec intérêt par l'assistance qui applaudit longuement. Il sera publié au *Bulletin* lorsque les circonstances le permettront.

M. Ch. PRÉVOST fait remarquer que de l'état intérieur du groupe fonctionnel (chromophore) dépendent d'une part l'absorption dans l'ultra-violet, d'autre part la « fragilité » des liaisons de ce groupe (qu'il désigne généralement sous le nom de « mobilité » de la fonction) et non la « vitesse de réaction » de ce groupe fonctionnel.

C'est donc entre l'absorption et la mobilité, et non entre l'absorption et la vitesse de réaction qu'il convient de chercher une relation étroite; en prenant le dernier point de vue. M^{me} Ramart-Lucas néglige systématiquement l'empêchement stérique.

M. PRÉVOST estime que les faits suivants se prononcent pour l'intervention de l'empêchement stérique :

L'alcool $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ réagit rapidement sur l'acide acétique et lentement sur l'acide bromhydrique; c'est exactement le contraire pour l'alcool $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$; enfin l'alcool $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ réagit très lentement sur les deux réactifs.

Quelles que soient les places relatives des trois courbes d'absorption de ces alcools (d'ailleurs non déterminées), il est évidemment impossible de classer à la fois les vitesses de réaction des deux acides dans le même ordre que les bandes d'absorption.

En tenant compte du facteur stérique, il est facile de rendre compte de la faible réactivité du dernier alcool.

Les schémas moléculaires montrent que l'empêchement stérique, tout comme l'état interne du groupe fonctionnel tend vers une limite quand la chaîne s'allonge ou quand deux fonctions s'éloignent; cette limite est atteinte moins vite en général que celle de l'état interne du groupe fonctionnel; il n'est donc pas étonnant que, dans les réactions sensibles à l'empêchement stérique, la vitesse de réaction atteigne sa limite moins vite que le spectre d'absorption.

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUIN 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, *Président*.

Est nommé Membre de la Société : M. GOGMOS.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société : MM. VINCENT (Jean) et ARMAND (Marcel), Ingénieurs à la Société d'Électro-Chimie d'Ugine, Usine des Clavaux, à Riouperoux (Isère), présentés par MM. PAINVIN et JOLIBOIS.

M. BADRÉ (René), Pharmacien-Chimiste de la Marine, Licencié ès Sciences, École de Santé Navale, à Montpellier (Hérault), présenté par MM. MOUSSERON et VIBLES.

Le pli cacheté n° 846 a été déposé le 18 juin par MM. Antoine et Roger LABROUCHE en provenance de l'Oflag XD et daté du 23 février 1942.

Effet Raman et état cristallin,

par F.-J. TABOURY.

La méthode des *filtres complémentaires* d'Ananthakrishnan, rendant possible l'étude des solides sous leur forme la plus courante (poudres cristallines), a donné un développement particulier à l'analyse des changements de structure au moment de la solidification. De récents progrès techniques permettent l'obtention des raies de fréquences les plus basses, jusqu'à 20 cm^{-1} .

Les mesures de facteurs de dépolarisation restent essentiellement applicables à des cristaux uniques.

Les modifications observées dans les spectres lors du passage de la substance à l'état solide sont d'origine soit physique, soit chimique. Au premier cas se rattachent en particulier les spectres de *basses fréquences* des cristaux (20 à 150 cm^{-1}), attribuables à des pivotements d'ensemble des molécules aux nœuds des réseaux. Au deuxième correspondent les altérations importantes que subissent certaines *raies fonctionnelles* pendant la solidification et qui sont explicables par des isomérisations et des condensations.

Les spectres de poudres ont encore rendu possible l'analyse de la structure de certains complexes solides, qu'il est impossible d'étudier à l'état liquide du fait de leur dissociation.

La nouvelle technique permet donc de mettre en évidence la différence de constitution chimique qui s'ajoute très souvent à la différence de structure physique entre un cristal et le liquide correspondant.

Cette conférence fut rehaussée par de nombreuses contributions personnelles de l'auteur. Le texte en sera publié au Bulletin dès que les circonstances le permettront.

Contribution à l'étude de l'acide dextropimarique,
par M. René LOMBARD.

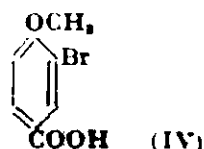
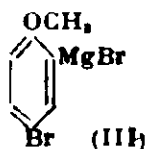
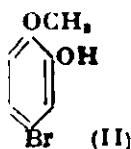
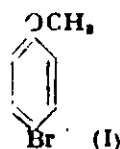
Cet acide existe dans la gemme de pin maritime, accompagné d'acide lévopimarique, et d'autres acides; il était extrait, jusqu'à présent, de la gemme par cristallisation fractionnée des savons de soude (méthode de Westerberg). Une méthode moins laborieuse a été mise au point: elle consiste à éliminer d'abord l'acide lévopimarique par la formation d'un composé diénique peu soluble; quelques cristallisations conduisent alors à l'acide dextropimarique. L'anhydride maléique, la quinone, la naphthoquinone ont été étudiés dans ce sens; les meilleurs résultats sont obtenus avec la quinone qui permet d'éliminer une partie des autres acides résiniques sous la forme de produits d'oxydation solubles. Quelques propriétés de cet acide sont étudiées: action du charbon palladié, du soufre, de l'anhydride sélénieux.

Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

Carbonatation anormale des magnésiens des di-6-halogéno-2-4-anisols,
par M. Marcel PATY.

Dans des publications antérieures (*Bull. Soc. Chim.*, (5), 1939, 6, 1301; *Thèse*, Paris, 1940, et *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1942, 8, 55), j'avais montré que l'on pouvait préparer facilement les combinaisons mono- et di-magnésiennes du dibromo-2-4-anisol.

Par hydrolyse et par oxydation du mono-magnésien, on obtient respectivement le para-bromo-anisol (I) et le bromo-4-gaïacol (II),



ce qui prouve que ce mono-magnésien est le bromure de bromo-5-méthoxy-2-phénylmagnésium (III).

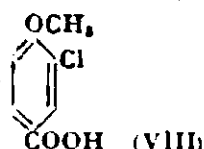
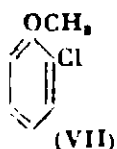
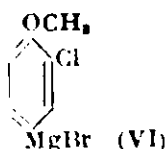
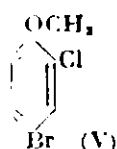
La carbonatation, au lieu de donner l'acide bromo-5-méthoxy-2-benzoïque, conduit à l'acide bromo-3-méthoxy-4-benzoïque (bromo-3-anisique) (IV).

Je me suis proposé de rechercher la cause de cette anomalie et, dans ce but, j'ai étudié la carbonatation des magnésiens de dérivés di-halogénés de l'anisol comportant en 2 et 4 deux atomes halogènes différents et d'activités inégales vis-à-vis du magnésium: les chloro-bromo-anisols, qui ne figuraient pas encore dans la littérature chimique.

1° Le chloro-2-bromo-4-anisol (V), E_b , = 140-142°, lamelles (solidification ou cristallisation dans l'éther), aiguilles (dans l'alcool), $F = 63^\circ$, s'obtient en faisant barbotter un rapide courant de chlore dans du para-bromo-anisol. Il donne facilement un mono-magnésien, le bromure de chloro-3-méthoxy-4-phénylmagnésium (VI), avec un rendement de l'ordre de 80 0/0; celui-ci a été déterminé par hydrolyse, qui conduit à l'ortho-chloro-anisol (VII), E_b , = 87-89°.

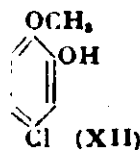
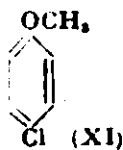
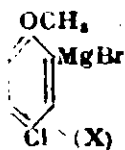
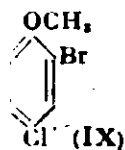
La carbonatation de ce magnésien donne, avec un rendement de l'ordre de 70 0/0, l'acide chloro-3-anisique (VIII) déjà connu: petites aiguilles (dans l'alcool dilué), $F = 214-215^\circ$.

Ces réactions sont normales et confirment la constitution indiquée par la formule:



II. Le *bromo-2-chloro-4-anisol* (IX), $Eb_{17} = 126-127^\circ$, prismes rhombiques et aiguilles (dans l'alcool), $F = 21-22^\circ$, se prépare aisément en traitant par la quantité théorique de brome le para-chloro-anisol dissous dans CS_2 , et en présence d'eau. Le para-chloro-anisol est lui-même obtenu en faisant barboter un rapide courant de chlore dans l'anisol : c'est un liquide, $Eb_{17} = 85-87^\circ$, $n_D^{20} = 1,5400$.

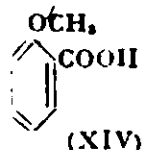
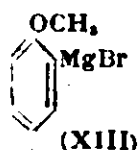
Le bromo-2-chloro-4-anisol donne sans difficulté, lui aussi, un mono-magnésien, le bromure de chloro-5-méthoxy-2-phényl-magnésium (X), avec un rendement de 78-80 0/0; celui-ci a été déterminé par hydrolyse qui redonne le para-chloro-anisol (XI). L'oxydation conduit au chloro-4-gaïacol (XII), déjà connu : prismes (dans l'éther ordinaire), $F = 37^\circ$. Ces deux réactions sont bien en accord avec la constitution qu'indique la formule.



Enfin, la carbonatation de ce magnésien, au lieu de conduire à l'acide chloro-5-méthoxy-2 benzolque (petites aiguilles, dans l'eau, $F = 81-82^\circ$), nous a donné, elle aussi, l'acide chloro-3 anisique.

Nous retrouvons donc la même anomalie que pour le di-bromo-2.4-anisol.

III. Pour essayer de déterminer à quel groupement il faut imputer ces réactions anormales, nous avons étudié la carbonatation du magnésien de l'*ortho-bromo-anisol* (XIII). Celle-ci donne uniquement l'acide ortho-méthoxy-benzolque (XIV) (lamelles, dans l'eau, $F = 99^\circ$), avec un rendement de l'ordre de 80 0/0.



Nous pouvons donc conclure de cette étude que :

1° L'hydrolyse et l'oxydation des combinaisons mono-magnésiennes des dérivés di-halogénés en 2.4 de l'anisol conduisent à des produits normaux;

2° Le produit de la carbonatation est également normal, si l'atome halogène le plus actif vis-à-vis du magnésium est situé en para par rapport au groupement méthoxyle (cas du chloro-2-bromo-4-anisol);

3° Au contraire, la carbonatation est anormale si l'atome halogène donnant le mono-magnésien est fixé en ortho par rapport à $-OCH_3$; cette anomalie se présente aussi bien pour le dibromo-2.4-anisol que pour le bromo-2-chloro-4-anisol. Elle ne peut donc s'expliquer que par une transposition moléculaire entre le groupement $-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ OMgX \end{smallmatrix}$ situé en ortho et le deuxième atome halogène situé en para par rapport à $-OCH_3$;

4° Enfin, cette transposition est due à la présence du deuxième atome halogène fixé en méta par rapport au premier, et non à l'existence du groupement méthoxyle en ortho, puisque la carbonatation du magnésien de l'*ortho-bromo-anisol* conduit, de façon tout à fait normale, à l'acide ortho-méthoxy-benzolque.

Ce genre de transposition n'avait jamais été signalé jusqu'ici.

*Dosage de quelques aminoacides (tyrosine, arginine, histidine, lysine)
par formation de dérivés polynitrés,
par L. GATET et L. GENEVOIS.*

La séparation et le dosage quantitatif des aminoacides sont des opérations délicates et longues. Nous avons cherché à simplifier le dosage de quelques aminoacides en utilisant le principe suivant :

1° Former, directement ou indirectement, un dérivé polynitré spécifique;

2° Isoler ce dérivé polynitré par précipitation;

3° Doser le précipité par réduction des dérivés nitrés en dérivés aminés à chaud par $TiCl_3$ en excès.

Nous avons cherché à obtenir une spécificité aussi grande que possible; l'énorme sensibilité des dosages au Cl_3Ti rend la méthode apte à doser le millionième de molécule; en effet, un millionième de molécule de dérivé nitré exige 6 cm³ de Cl_3Ti N/500, pour être réduit en dérivé diaminé. Un millionième de molécule d'acide représente de 0,1 à 0,2 mg de substance.

La méthode peut être appliquée dans des mélanges complexes et colorés d'aminoacides, tels que le sont les hydrolysats de protéines.

Après divers tâtonnements, voici les réactions adoptées :

1° Nitration de la tyrosine en milieu nitrique $\frac{N}{4}$ à 60° en deux heures environ.

ce qui donne une trinitrotyrosine précipitable sous forme de sel de Pb en milieu alcoolique, lavable à l'alcool, et soluble ensuite en milieu sulfurique. La trinitrotyrosine consomme 18 heures pour se réduire en triaminotyrosine;

2° Précipitation de l'arginine par le flavianate de soude en milieu acétique, à l'état de monoflavianate d'arginine. Le flavianate d'arginine se réduit en consommant 12 heures. C'est la vieille méthode de Kossel, perfectionnée par la précipitation en milieu acétique et l'emploi de Cl_2Ti ;

3° Précipitation de l'histidine dans le même milieu, mais neutralisé à un p^H compris entre 7 et 8 et sensiblement concentré, sous forme de monoflavianate d'histidine. Dans ces conditions, le monoflavianate d'histidine est suffisamment insoluble pour un dosage assez approché, ce que n'a pas indiqué Kossel;

4° Précipitation, dans le milieu précédent, de la lysine à l'état de picrolonate, isolément du précipité et réduction au Cl_2Ti .

• Enfin, la méthode de Kapeller Adler pour le dosage de la phénylalanine (destruction du MnO_4K de la tyrosine, transformation de la phénylalanine en acide trinitrobenzoïque par attaque à 100° en milieu anhydre par le mélange sulfonitrique) peut s'appliquer ici.

L'acide trinitrobenzoïque donne un sel de Pb soluble en milieu aqueux étendu, mais précipitant par l'alcool.

*Action du trichlorure de titane sur les dérivés nitrés,
les nitrophénylhydrazines et les nitrophénylhydrazones,*

par R. TRUCHET et A. LEGRAND.

Cette action a été étudiée par de nombreux auteurs dans le cas des dérivés nitrés : Knecht et Hibbert résument dans *New Reductions Methods in Volumetric Analysis* les résultats obtenus depuis 1903 à 1927.

Callan et Henderson (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, 41, 1575) obtiennent des résultats corrects dans le cas des *o.m.p.*-nitrotoluènes-*o.p.*-nitrochlorobenzène-*o.p.*-nitrophénols. Nitrobenzène. L'*o.*-nitroanisole et l' α -nitronaphtalène fournissent des résultats incorrects.

English (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1920) donne des précisions sur la technique du dosage, trouve que les dérivés mononitrés sont réduits quantitativement et que la présence de substituants positifs ou négatifs accroît la facilité de réduction.

Florentin et Vandenberghe (*Bull. Soc. Chim.*, 1920) réduisent quantitativement les composés mono et polynitrés, mais rencontrent des difficultés dans le cas des dérivés *o.* Smith et Ingold (*J. Chem. Soc.*, 1938, 1, 988) appliquent la méthode au dosage du nitro et des halogénonitrobenzènes et la préfère à celle de Sempey au chlorure stanneux.

Nous avons repris le dosage de ces dérivés et précisé les points suivants :

Technique. — La difficulté est d'éviter l'oxydation de la sol. de Cl_2Ti ; on y parvient en conservant la solution sous CO_2 , en privant d'air les solvants (eau, alcool méthylique) et en opérant la réduction en atmosphère inerte (N_2 ou CO_2).

— Il faut opérer avec des solutions de Cl_2Ti pas trop étendues, on diminue ainsi les risques d'oxydation et favorise la rapidité de la réaction. Les solutions que nous avons employé étaient $\frac{N}{10}$.

— La quantité de Cl_2Ti restante doit être 5 à 6 fois plus forte que celle employée pour la réduction — un excès ne semble pas nuire, un défaut entraîne une réduction incomplète.

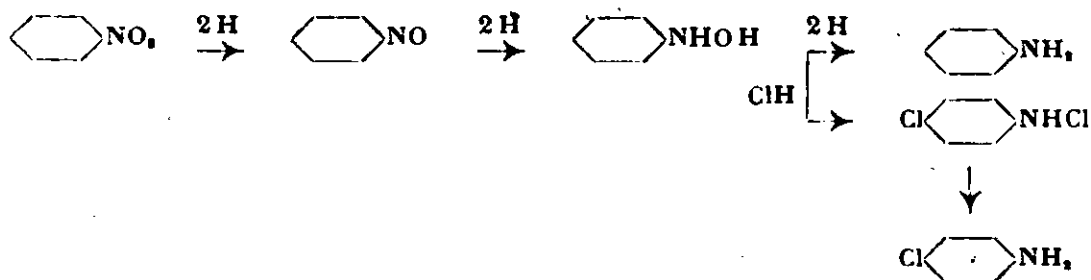
— La concentration et la nature des acides minéraux introduits dans le dosage ont une grande influence sur les résultats obtenus.

Dosage du nitrobenzène et des nitranilines.

La réduction consomme 6 atomes d'H par groupement NO_2 . Les résultats sont corrects et résumés dans le tableau suivant :

Composé 0,075 g — 250 cm ³ CH ₃ OH	25 cm ³ Cl_2Ti N/10 sous acide	Id. + 25 cm ³ ClH	Id. + 25 cm ³ SO_4H_2 $\frac{1}{5}$
<i>o</i> -Nitraniline	6,05-6,0	5,15-5,25	6,0-6,1
<i>m</i> -Nitraniline	5,98-6,1	5,15-5,20	5,98-6,0
<i>p</i> -Nitraniline	6,0-6,05	4,15-5,2	6,0-6,0
Nitrobenzène	6,05-6,0	4,15-5,20	6,0-6,1

On voit que l'acide sulfurique ne modifie pas le dosage, par contre ClH abaisse le nombre d'atomes d'H fixés. L'explication généralement admise pour l'action de ClH pendant la réduction est la suivante : (Vittig. Ber., 1875, 8, 15; Siedler Ber., 1878, 11, 1201; Bamberger Ber., 1895, 28, 251; Hinkel, J. Chem. Soc., 1939, 1, 403.)



Le terme final est un dérivé chloré en para et la réduction ne demande que 4 H. Ce dernier cas est facilité par la présence d'alcool.

Action sur les p-nitro et 2.4-dinitrophénylhydrazines.

Peu de travaux ont porté sur ce dosage. Knecht et Hibbert trouvent qu'il faut 8 H pour les p-nitro et 14 H pour les 2.4-dinitro. Macbeth et Price (J. Chem. Soc., 1935, 138-151-153) trouvent également 8 H pour les p-nitro mais 12 H seulement pour les 2.4-dinitro en accord avec Robinson (J. Manch. Sch. Tech., 1915, x, 105). D'autres auteurs indiquent 16 atomes d'H par molécule de 2.4-dinitrophénylhydrazones. D'après Macbeth et Price la réduction porterait donc uniquement sur les groupements NO_2 . Cette particularité serait en accord avec les observations de Rathsburg (Ber., 1921, 54, 3183).

En présence de ces résultats divergents nous avons repris la question et constaté :

1° La présence de traces d' H_2S dans la solution titaneuse fausse les résultats, les dérivés polynitrés sont réductibles par H_2S ou les sulfures et les chiffres trouvés dans le dosage par Cl_2Ti sont variables avec la durée de chauffage et trop faibles. Le remède indiqué par Knecht consiste à faire bouillir au préalable la solution commerciale de Cl_2Ti avec de l' HCl concentré en atmosphère inerte.

Cette précaution est indispensable pour les polynitrés, elle est inutile pour les mononitrés et nous l'avons vérifié dans le cas des mononitranilines et de la p-nitrophénylhydrazine, où la solution commerciale de Tillz donne des résultats constants et corrects malgré la présence d' H_2S ;

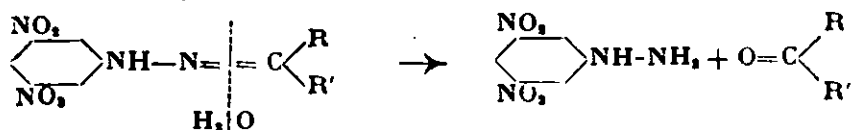
2° La quantité et la nature de l'acide en présence duquel se fait le dosage jouent un rôle important comme l'indique le tableau et les courbes.

Composé	cm ³ ClH ajoutés							cm ³ SO_3H , 1/5 ajoutés						
	0	3	5	7	10	15	25	0	3	5	7	10	15	25
2.4-dinitro.....			14,1									14,35		
phénylhydrazine pure.....			14									14,1		
2.4-dinitro.....	17,3	16,03	15,9	15,8	15,8	15,5	14,4	17,75	17,2	16,3	16,0	16,1	15,6	14,6
phénylhydrazones (acétone, diéthylcétone, etc.).....	17,6	16,1	15,95			15,6		17,80	17,1	16,5	15,9	16,05	15,5	14,4

Dans des conditions particulières d'acidité on peut donc estimer le dosage

de la p-nitrophénylhydrazine sur 8 H
 de la 2.4-dinitrophénylhydrazine sur 14 H
 des 2.4-dinitrophénylhydrazones sur 16 H

Le rôle de l'acide peut s'expliquer par une hydrolyse des p-hydrazones :



Macbeth et Price l'ont démontré qualitativement. Nous avons constaté qu'en faisant bouillir les 2.4-dinitrophénylhydrazones en présence d'acide et en dosant aussitôt après par le Cl_2Ti la quantité d'H fixé n'était plus que de 14 comme dans le cas de la 2.4-dinitrophénylhydrazine libre;

3° La quantité d'H fixé dépend de l'excès de TiCl_3 présent à la fin de la réaction et il faut un très gros excès pour avoir une réduction totale, ce qui est en accord avec les observations d'English.

Technique. — Le mode opératoire suivant nous a donné de bons résultats avec diverses hydrazones :

75 milligrammes d'hydrazone sont dissous dans 250 cm³ d'alcool méthylique privé d'oxygène par ébullition et passage de CO_2 . On en prélève 25 cm³ que l'on met à bouillir avec 25 cm³ de solution de chlorure de titane, préparé de la façon suivante : 50 cm³ de la solution commerciale sont traités à l'ébullition par 10 cm³ ClH concentré en atmosphère de CO_2 , après refroidissement on complète à 100 avec de l'eau distillée fraîchement bouillie et on conserve sous CO_2 . On établit le titre au moyen de Cl_2Fe et de sel de Mohr.

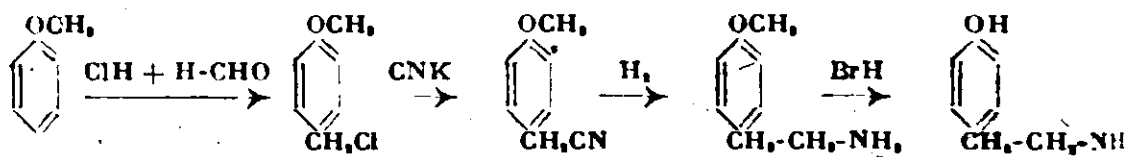
Dans chaque cas, la fin de la réaction est indiquée par la réapparition de la couleur violette due à Cl_2Ti — la durée de cette réaction variant avec les composés de 5 à 15 minutes.

Un essai à blanc a montré que la sol. de Cl_2Ti n'est pas altérée par une ébullition de 15 minutes dans les conditions du dosage.

La méthode est infiniment préférable au procédé de réduction par SnCl_2 suivant Sampey, car ce dernier demande des heures d'ébullition pour que la réaction soit complète, et sans qu'il y ait d'indicateur de fin de réaction.

Synthèse de la tyramine à partir de l'anisol, par Maurice ANGLADE.

Cette synthèse a été réalisée grâce aux transformations suivantes :



L'intérêt de cette synthèse réside dans le fait qu'elle a, comme point de départ l'anisol et que les rendements des diverses réactions sont bons.

La chlorométhylation de l'anisol a été effectuée par la méthode de R. Quelet et J. Allard (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1794). Le chlorure d'anisyle est obtenu avec un rendement de 60 0/0.

On passe au nitrile paraméthoxy-phénylacétique, en chauffant au bain-marie un mélange de chlorure d'anisyle, de cyanure de potassium, d'acétone et d'eau. Le rendement de la réaction est de 65 0/0.

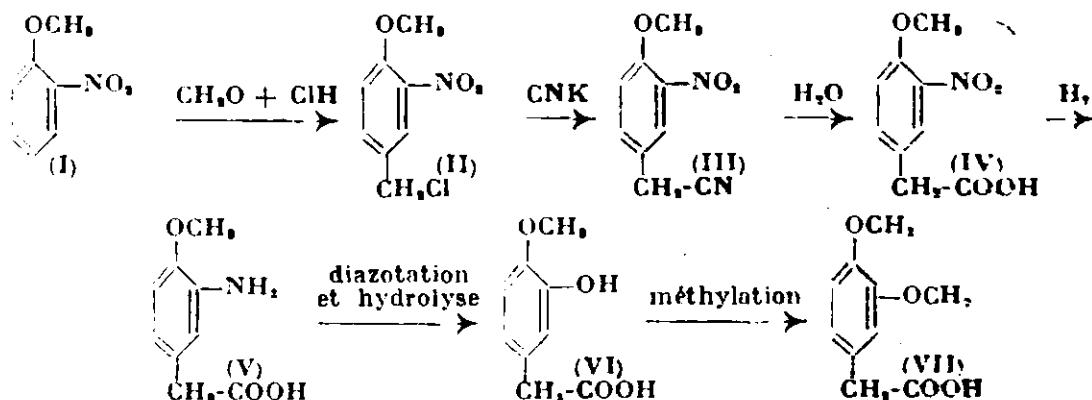
L'hydrogénation a été réalisée par l'hydrogène moléculaire sous la pression de 120 atmosphères et à une température de 100°. Par addition d'acide chlorhydrique on obtient ensuite le chlorhydrate de l'amine. Le rendement est de 50 0/0.

Ce sel est déméthoxylé par l'acide bromhydrique avec un rendement de 90 0/0. Après traitement par l'ammoniaque on obtient la tyramine.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. le professeur Genevois.

Essai de synthèse de l'acide homovératrique à partir de l'ortho nitranisol, par M. Raymond QUELET.

On pouvait espérer aboutir à l'acide homovératrique en utilisant la suite de transformations suivantes :



L'expérience a montré que ces réactions s'effectuaient avec de bons rendements jusqu'à l'obtention de l'acide amino-3 méthoxy-4 phénylacétique (V) par contre

l'hydrolyse du diazoïque qui dérive de cet acide présente des difficultés qui semblent insurmontables et l'auteur n'a pu obtenir que des traces d'acide hydroxy-3 méthoxy-4 phénylacétique.

a) *Chlorométhylation de l'ortho-nitranisol*: cette opération s'effectue avec un rendement sensiblement quantitatif en utilisant le mode opératoire déjà indiqué (1);

b) *Nitrile méthoxy-4 nitro-3 phénylacétique*: $C_8H_7O_3N_2$ (III). — Le chlorure précèdent réagit énergiquement sur le cyanure de potassium en solution hydroalcoolique. Après un chauffage de 46 minutes au bain-marie, on obtient le nitrile avec un rendement de 95 0/0: cristaux prismatiques (alcool) F: 87°;

c) *Hydrolyse du nitrile: acide méthoxy-4 nitro-3 phénylacétique*: $C_8H_7O_4N_2$ (IV). — 100 g de nitrile sont chauffés à l'ébullition pendant 2 heures avec de l'acide sulfurique dilué (SO_3H_2 à 66° B.: 400 cm³; eau: 600 cm³). Le produit s'isole en versant le mélange dans l'eau et est purifié par dissolution dans l'eau bouillante d'où il cristallise en paillettes jaune pâle, F: 131-132° (rendement: 80 0/0).

d) *Acide amino-3 méthoxy-4 phénylacétique*: $C_8H_9O_3N$ (V). — La réduction par l'hydrogène naissant en milieu acide donne de mauvais résultats.

La méthode de choix consiste à hydrogéner en milieu alcoolique, en présence de nickel de Raney. En opérant à 75-80°, sous une pression de 50 kg, la réaction est rapide et quantitative.

L'amine cristallise après élimination de la majeure partie de l'alcool et se présente sous forme d'écaillés blanches, brunissant à l'air. Purifiée par cristallisation dans le benzène, elle donne des aiguilles F.: 71°. Elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et légèrement soluble dans l'eau bouillante.

Elle se laisse facilement diazoter, mais les sels de diazonium obtenus sont réfractaires à l'hydrolyse. Les méthodes spéciales qui permettent d'effectuer cette hydrolyse avec des composés de structure analogue n'ont donné aucun résultat satisfaisant.

Société chimique de France. Section de Lille.

SEANCE DU 19 DÉCEMBRE 1941. —

Présidence de M. LEFEBVRE, président.

Contribution à l'étude des chlorobromométhanes;
par M^{lle} M. L. DELWAULLE et M. F. FRANÇOIS.

Pour préparer les trois chlorobromométhane on chauffe en tube scellé du chloroforme et du brome. Le liquide obtenu est débarrassé du brome en excès. On procède ensuite à une distillation fractionnée qui donne un peu de chloroforme, une quantité importante de tetrachlorure puis successivement les trois chlorobromures sans qu'on observe de vrais paliers. La température d'ébullition indiquée dans les travaux antérieurs pour CCl_2Br , est 135°. L'examen des spectres Raman des fractions passant sur 1° aux alentours de 135° permet de rectifier la valeur attribuée à la t. d'ébullition et corrélativement de changer une fréquence Raman attribuée inexactement à CCl_2Br .

Le spectre d'une molécule AX_2Y , doit comporter 9 raies, celui de la fraction 130° en comporte bien 9. Sur celui de la fraction 135° on en observe 12. Les trois supplémentaires appartiennent au spectre de CBr_2Cl . A 135° passe donc un mélange de CCl_2Br , et $CClBr_2$. A 130° on a CCl_2Br , pur.

L'état de dépolarisation des raies des chlorobromométhanes a été déterminé, ce qui permet de suivre l'évolution de chaque fréquence quand on substitue progressivement le brome au chlore. Un nouveau mode de formation de CCl_2Br a été décrit: par action de l'hypobromite sur une solution de chloral. Une note paraîtra aux comptes rendus ainsi qu'un mémoire au *Bulletin*.

Sur le dosage des sucres par acétylation pyridinique.

M. A. LEMAN communique: On pourrait rechercher une méthode de dosage des sucres qui ne serait pas basée sur les propriétés classiques: pouvoir rotatoire, pouvoir réducteur, formation de dérivés du furfuroï, mais sur le dosage des hydroxyles libres dans la molécule.

Dans ce but l'auteur a commencé l'étude de l'acétylation pyridinique des glucides. La technique Delaby-Sabetay, avec un mélange à 33 0/0 d'anhydride acétique, conduit aux résultats suivants: le glucose et le galactose s'acétylent jusqu'à une limite d'environ 9n0 0/0; le saccharose s'acétyle complètement en

(1) R. Quelet et M^{lle} Y. Germain, C. R., 1936, 202, 1142.

30 minutes, et le lactose en 3 heures; l'amidon et la cellulose ne s'acétylent pas du tout.

Si l'acétylation pyridinique dose facilement tous les hydroxyles des fonctions alcools primaire et secondaire du saccharose, elle ne permet pas, telle quelle, le dosage de l'hydroxyle du groupe pseudo-réducteur.

Etude comparative de l'activité de quelques catalyseurs au nickel.

M. André DUHAMEL communique ce qui suit : Nous avons décrit précédemment (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, 7, 358) la préparation et quelques propriétés d'un Ni actif obtenu par déplacement du métal de la solution d'un de ses sels par Zn en poudre. Poursuivant son étude, nous avons comparé son activité à celle de Ni Raney dans quelques hydrogénations faites en milieu liquide à la pression et à la température ordinaires.

D'une façon générale c'est le Ni Raney qui s'est montré le plus actif; les différences observées sont d'un ordre de grandeur très variable : minimales dans le cas des substances faciles à hydrogéner, elles deviennent très importantes pour les hydrogénations difficiles. Elles s'interprètent très facilement si l'on remarque que la vitesse d'hydrogénation est fonction de deux facteurs principaux :

1° L'agitation, qui règle la dispersion de l'H dans le liquide et son arrivée au contact du catalyseur;

2° L'activité propre du catalyseur, en relation avec son état de division et avec la densité superficielle en centres actifs.

Dans le cas des substances faciles à hydrogéner, c'est avant tout le premier facteur qui règle l'allure des réactions successives, de sorte que tous les catalyseurs se montrent à peu près équivalents, pourvu que leur activité dépasse un certain minimum. M. DUPONT a montré (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1021) que les quantités d'H fixées sont alors proportionnelles au temps.

Au contraire, dans le cas des substances qui fixent difficilement H, l'absorption est d'autant plus lente que le catalyseur reste plus près de la saturation, c'est-à-dire qu'il cède plus lentement son H; la vitesse de l'hydrogénation est alors en relation directe avec les propriétés intrinsèques du catalyseur, et des différences peuvent apparaître d'un catalyseur à un autre; en outre, pour chacun d'eux, la vitesse de réaction décroît régulièrement en fonction du temps (Dupont, *loc. cit.*).

Avec notre catalyseur Ni sur Zn, nous avons fait de nombreux essais sur des substances très diverses; le détail des mesures fera l'objet d'un mémoire. Nous avons été amené à étudier l'influence de l'agitation et celle de la quantité de catalyseur. Les substances qui renferment dans la même molécule deux fonctions, l'une facilement et l'autre difficilement réductible, sont particulièrement intéressantes à ce point de vue : c'est par exemple le cas de la benzylidène-acétone, avec sa liaison éthylénique et son carbonyle. Utilisés dans les mêmes conditions, Ni déposé par Zn ou Ni Raney saturent la première presque avec la même vitesse; mais la seconde fixe H beaucoup plus vite en présence de Raney qu'en présence de Ni sur Zn. Cette apparente sélectivité du Ni déposé sur Zn n'est qu'une conséquence de son activité constamment moindre, cette infériorité n'apparaissant pourtant pas dans le cas d'une hydrogénation facile, parce qu'alors les qualités exceptionnelles du Raney ne trouvent pas à s'employer. Nous avons fait les mêmes constatations à propos de l'hydrogénation de nombreuses substances renfermant des fonctions très diverses.

On comprend aussi pourquoi certains catalyseurs semblent devenir plus sélectifs au cours du vieillissement : l'influence de l'empoisonnement progressif des centres actifs se manifeste en effet par le mécanisme décrit ci-dessus d'abord vis-à-vis des fonctions difficilement réductibles.

Ajoutons enfin que nous venons d'aborder l'étude d'un autre catalyseur analogue au Ni Raney, mais préparé à partir d'un alliage Zn-Ni. Les premières expériences nous ont permis de constater qu'il fixe H plus vite encore qu'un Ni Raney doué de propriétés normales. Nous recherchons la cause de cette exceptionnelle activité.

Société chimique de France. Section de Lyon.

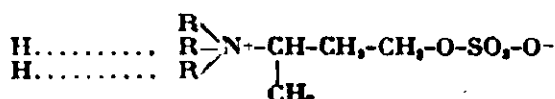
SÉANCE DU 24 NOVEMBRE 1941.

Présidence de M. RIVAT, Président.

Sur la décomposition anaérobie de la l-cystéine par *Bacillus subtilis*;
par MM. FROMAGEOT et TCHEN.

Continuant les investigations entreprises au Laboratoire sur les différentes réactions de dégradation anaérobie des composés sulfurés par différents systèmes

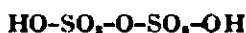
Enfin, le sulfate neutre du butane-diol-1.3 donne avec les bases primaires, secondaires et tertiaires, des sels d'ammonium quaternaires internes de la forme :



(solides bien cristallisés obtenus à partir de pyridine, quinoléine, pipéridine, mono-éthylaniline, benzylamine).

Les deux autres sulfates se comportent de même, à quelques exceptions près.

Au cours de l'étude de la sulfatation des diols précités par l'oléum, nous avons également isolé, libres, ou sous forme de sels de baryum, les disulfates diacides de forme générale :



Etude cinétique des réactions du gazogène à gaz pauvre;

par M. MAGAT et M. PRETTE.

Les auteurs montrent tout d'abord les graves lacunes de la théorie de Le Chatelier sur le fonctionnement du gazogène à gaz pauvre, et ses nombreux désaccords avec les observations industrielles : rendement et température trop élevés, absence d'influence des conditions de marche, telles que la vitesse du souffle ou la nature du combustible.

L'analyse des travaux effectués sur les réactions du carbone avec l'oxygène et le gaz carbonique par de très nombreux expérimentateurs au cours de ces dernières années, apporte immédiatement l'explication de ce désaccord : *les bases mêmes de la théorie de Le Chatelier sont fausses*. D'une part, la combustion du charbon ne donne jamais uniquement naissance au gaz carbonique, mais produit toujours des quantités d'oxyde de carbone au moins aussi importantes. D'autre part, la réduction du gaz carbonique est efficacement gênée par la réaction inverse même dans le domaine de température où l'équilibre devrait permettre une réduction pratiquement complète.

L'équilibre thermodynamique n'est donc réalisé en aucun point du gazogène à gaz pauvre, et toute théorie ayant pour but de décrire le fonctionnement de cet appareil doit tenir compte uniquement de la nature et des caractères cinétiques des réactions qui se produisent réellement dans le gazogène.

Sur la base des données cinétiques recueillies, les auteurs ont conçu et développé une *théorie dynamique du gazogène*. Une équation générale, exprimant l'équilibre thermique de chaque couche de combustible dans cet appareil, a été obtenue en calculant l'énergie mise en jeu par les réactions chimiques de combustion et de réduction, les échanges d'énergie dus à la convection des gaz, à la progression du combustible, au rayonnement et la conductibilité de la charge solide, et en tenant compte également des pertes aux parois.

Cette équation est résolue par approximations successives et fournit, pour un groupe donné de valeurs des paramètres, la courbe de distribution de température et celle de variation du rendement, en fonction de la longueur de la colonne de charbon. Les calculs mettent en évidence l'influence quantitative de tous les paramètres du gazogène à gaz pauvre : pression et composition du carburant, vitesse du souffle, grains et réactivité du charbon, dimensions, calorifugeage et conditions aux limites (préchauffage du vent) de l'appareil. Les résultats numériques obtenus, sont, à l'opposition de ceux calculés par Le Chatelier, en accord assez étroit avec les observations des praticiens. Ils apportent l'explication de nombreux dispositifs réalisés empiriquement (ils démontrent, par exemple, la supériorité des gazogènes à tuyères pour la marche à régime variable), et indiquent dans quelles limites on peut espérer tirer un meilleur parti de tel facteur.

La méthode d'analyse et de résolution du problème utilisée ici, est applicable à tout appareil autonome, tel que convertisseur ou générateur de gaz, four métallurgique, haut fourneau, etc. Basée sur les caractères cinétiques des phénomènes chimiques, elle fait plus que de décrire qualitativement les opérations, elle permet de calculer les rendements et les conditions optima de fonctionnement de ces appareils.

Le Bureau de la Section de Lyon, pour l'année 1942, est ainsi constitué :

Président : M. CHAMBON.

Vice-Présidents : MM. PRETTE et LICHTENBERGER.

Secrétaire : M. COLONGE.

Trésorier : M. PIERRON.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1941 PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES, COMPOSÉE DE MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS, O. BAILLY, rapporteur. G. DUPONT, Président, et DELABY, Secrétaire général.

Chers Collègues,

Ainsi qu'il était logique de s'y attendre, les mêmes causes engendrant les mêmes effets, les comptes de 1941 se soldent par un excédent de recettes du même ordre de grandeur que ceux de 1940, soit 141.712 fr. 57 ne traduisant, hélas, que la pénible obligation dans laquelle nous nous sommes trouvés, cette année encore, de réduire considérablement l'importance de nos deux *Bulletins Mémoires et Documentation*, ramenés, respectivement, à 940 et à 372 pages.

RECETTES. — Elles se sont élevées à 908.570 fr. 85 dépassant de 32.497 fr. 19 celles de l'exercice précédent.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 198.450 francs en régression de près de 38.000 francs sur ceux de l'année dernière par suite d'une légère diminution du nombre de nos membres français, passés de 1046 à 964 et de l'impossibilité dans laquelle se sont trouvés nos membres étrangers de nous faire parvenir leurs cotisations.

Rentes et intérêts des comptes courants. — Leur somme s'élève à 59.133 fr. 54 en plus-value de 16.432 fr. 83 sur l'année 1940 par suite de l'encaissement de coupons arriérés de l'important titre de rente belge de la Donation Solvay et de l'augmentation des fonds déposés à la Caisse d'Épargne.

Comptes du Bulletin. — Les subventions qui nous sont allouées par diverses industries chimiques sont supérieures de 4.000 francs à celles figurant à nos comptes de l'année précédente. Par contre, les abonnements ont fléchi de 17.033 fr. 71 par suite d'une nouvelle diminution du nombre de nos abonnés étrangers passés de 387 à 121, insuffisamment compensée par l'augmentation de celui de nos abonnés français, cependant revenus, à cinq unités près, au chiffre de 1939. Les ventes d'exemplaires et de collections, de nos *Bulletins* et de nos tables ont atteint 44.894 fr. 52 et dépassent de 33.613 fr. 52 celles de 1940, comblant et au delà le déficit accusé par les abonnements. La subvention de la Fédération Nationale des Associations de Chimie est demeurée sensiblement la même et celle du Centre National de la Recherche Scientifique atteint la somme de 250.000 francs, déjà enregistrée avec une profonde satisfaction au cours de notre précédent rapport. Il convient, enfin, de signaler dans ce chapitre de nos comptes, l'apparition d'une nouvelle rubrique concernant une subvention de 50.000 francs de l'Union des Industries Chimiques, forme transitoire d'une subvention plus importante et à caractère définitif que doit nous allouer, dès l'année en cours, le Comité d'Organisation de la Famille Professionnelle de la Chimie.

Comme les autres années, nous ne quitterons pas ce sujet sans adresser l'hommage de l'infinie reconnaissance de la Société Chimique de France à Monsieur le Directeur et à Messieurs les Administrateurs du Centre National de la Recherche Scientifique, à Messieurs les Industriels et Représentants de l'Industrie Chimique, ainsi qu'à la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis l'intégralité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la documentation en chimie. Grâce à leur généreuse compréhension, la Société Chimique de France est en mesure de publier les travaux de ses membres et d'apporter aux chimistes français la documentation indispensable à leur instruction générale, condition essentielle de toute activité créatrice et partie intégrante du potentiel national.

Recettes extraordinaires. — Nous soulignerons l'heureuse initiative de M. le Professeur SANNIÉ, qui a voulu parfaire par un don sa cotisation de membre perpétuel et l'harmoniser, de la sorte, avec les avantages que lui confère cette

situation acquise en des temps plus faciles. Puisse-t-elle trouver de nombreux imitateurs parmi ceux de nos membres perpétuels que n'ont pas trop éprouvé les circonstances actuelles.

DÉPENSES. — Elles s'élèvent à 766.852 fr. 29, supérieures de 21.002 fr. 82 seulement, à celles de l'exercice 1940.

Il convient de signaler, particulièrement, la disparition presque totale des achats de papier, conséquence des difficultés d'approvisionnement. Les indemnités de nos Rédacteurs, dont nous avons enregistré la considérable diminution au cours de notre précédent rapport, sont demeurées approximativement les mêmes et peu de dépenses ont varié, d'une façon sensible, d'un exercice à l'autre, à l'exception des frais d'impression passés de 272.151 fr. 25 à 354.346 fr. 95. Cette augmentation de 82.195 fr. 70 est, en réalité, beaucoup plus apparente que réelle, ne provenant guère, en fait, que de la parution tardive, en 1941, des tables de 1940, dont le coût eut dû régulièrement gonfler les frais d'impression de notre précédent exercice, déchargeant d'autant ceux dont nous vous entretenons aujourd'hui et contribuant de ce fait, à les rapprocher les uns des autres.

Cette année encore, étant donnée l'incertitude des temps actuels, l'épuisement total de nos stocks de papier et, surtout, les retards que nous avons à combler dans la publication de nos tables heptennales, arrêtées à l'année 1933, nous avons pensé qu'il était d'une élémentaire prudence de réserver tout spécialement à l'intention de ces tables, une somme de même importance que celle affectée, l'année dernière, au même objet.

N'ayant rien d'autre à signaler au sujet de nos réserves pour affectations spéciales et notre portefeuille n'ayant subi aucune modification susceptible de retenir notre attention, nous vous proposons, Chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes que nous venons de vous présenter, non sans adresser, préalablement, nos plus sincères remerciements à M. le Professeur DELABY qui a bien voulu continuer à ajouter à ses charges déjà très lourdes de Secrétaire général, celles de Trésorier de la SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE. Il les a remplies avec le dévouement que nous lui connaissons tous, sans compter avec son temps ni avec sa peine et aux mieux des intérêts de notre Société, qui ne sauraient être gérées avec plus d'intelligence, de conscience et de sagesse.

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION au 31 décembre 1939	1940	DISTRI- BUÉ ou em- ployé en 1940	SITUATION au 31 décembre 1940
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables heptennales.....	284 555	250 000		534 555
Réserve bibliothèque.....	12 557 80			12 357 80
— prix Schutzenberger.....	499 80	166 65	500	166 45
— — Adrjan.....	3 500	2 000	4 000	1 500
— — Ancel.....	2 835 02	600		3 435 02
— — Leblanc.....	750	250	500	500
— Fondation Le Bel.....	10 000			10 000
— — Friedel.....	42 707	6 101		48 808
— rachat cotisations.....	6 097 61			6 097 61
— traductions.....	9 500			9 500
— monument Silva.....	4 300			4 300
— excédent recettes 1935.....	10 242 01			10 242 01
— — — 1940.....		130 218 20		130 218 20
	387 544 24	389 335 85	5 000	771 800 09
Excédent de recettes 1941.....				141 712 57
				913 592 69
Caisse d'Épargne.....	100 826 08			
Comptoir d'Escompte.....	800 688 12			
Chèques postaux.....	10 828 49			
Caisse.....	1 250			
		913 592 69		

COMPTES DE L'EXERCICE 1941

RECETTES

Cotisations et droits d'entrée	198 450 ,	
Intérêts des comptes courants	2 083 16	
Rentes	57 050 38	
		257 583 54

Recettes affectées au Bulletin.

Subvention des Industries Chimiques ...	109 430 ,	
Abonnements	76 072 80	
Ventes d'années et numéros divers	44 894 52	
Subvention pour extraits (Fédération Nationale des Associations de Chimie).	117 500 ,	
Subvention Centre National de la Recherche Scientifique....	250 000 ,	
Subvention de l'Union des Industries Chimiques.....	50 000 ,	
		647.897 32

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des plis cachetés	90 ,	
Don du Docteur SAN- XIS	3 000 ,	
		3 090 ,

TOTAL..... 908 570 86

DÉPENSES

Indemnité Secrétariat.	3 600 ,	
zone libre	2 000 ,	
Indemnité agents ..	16 800 ,	
Contribution Maison de la Chimie	1 500 ,	
Assurances.....	235 25	
Gratifications diverses	795 ,	
Frais correspondance.	3 434 55	
Impressions diverses .	2 206 25	
Cotisation Fédération.	500 ,	
Droits de garde des titres.....	1 663 85	
Dépenses diverses....	2 745 65	
Conférences	600 ,	
Rachat d'années du Bulletin	800 ,	
		36 880 55

Réserve pour prix :

Adrian	2 000 ,	
Schutzenberger ...	166 65	
Ancel	600 ,	
Leblanc	250 ,	
Fondation Friedel..	6 101 ,	
		9 117 65

Comptes du Bulletin.

Impression du Bulletin	854 847 45	
Factures papier	6 876 ,	
Frais d'expédition du Bulletin	12 777 99	
Abonnements aux périodiques	600 85	
		874 602 29

Indemnités des rédacteurs.

Rédacteur en chef....	7 200 ,	
— ad- joint.....	6 000 ,	
Contrôle des périodiques	4 800 ,	
Rubrique chimie :		
Biologique	6 000 ,	
Physique	7 200 ,	
Organique	6 000 ,	
Bulletin (documenta- tion).....	31 910 ,	
Tables annuelles....	26 700 ,	
Annuité pour tables décennales	250 000 ,	
		345.810 ,

Dépassement titres sortis au tirage ...	447 80	447 80
--	--------	--------

	766 858 29	
Excédent de recettes	141.712 57	
	908 570 86	

RAPPORT

SUR L'ACTIVITÉ DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE DURANT L'ANNÉE 1941.

Les difficultés relatives à la publication du *Bulletin* se sont aggravées au cours de l'année 1941. D'une part, la pénurie de papier pose, à chaque tirage de numéro, un problème de plus en plus difficile à résoudre; d'autre part, la documentation devient chaque mois plus restreinte. Les quelques échanges de périodiques que nous avons pu reprendre en 1940 se trouvent, pour la plupart, à nouveau interrompus, si bien que notre documentation récente est pratiquement limitée aux seuls journaux scientifiques français et allemands. Si le volume du *Bulletin Documentation* est resté sensiblement le même que l'année écoulée c'est que notre Documentation présentait un important retard dû à la guerre et à l'interruption de la publication en 1940.

En ce qui concerne les mémoires, leur nombre est inférieur à celui de l'année 1940. Ce fléchissement n'est qu'apparent; le *Bulletin* de 1940 renfermait de nombreux mémoires en retard par suite des événements. Il est réconfortant de constater que, malgré les difficultés de travail actuelles, le nombre de mémoires reçus par la Rédaction s'est nettement accru au cours de ces derniers mois.

Nous pouvons donc être assurés que notre *Bulletin* conservera une ampleur et une tenue honorable, si nous avons la possibilité de continuer sa publication.

Bulletin « Mémoires ».

	Nombre de pages	Nombre de titres
Mémoires	595	79
Conférences. Exposé d'ac- tualités	96	4
Bibliographie	15	20
Rapports annuels	73	6
Notices nécrologiques	104	2
Procès-verbaux des séances	45	
Tables mémoires	12	
	940	

Bulletin « Documentation ».

	Nombre de pages	Nombre d'extrait
Chimie physique	100	923
— minérale	23	234
— organique	218	1537
— biologique	85	946
— analytique	44	501
Appareils	2	23
	472	4153

Nous venons d'être avisés que l'autorisation de paraître est subordonnée, pour 1942, à une réduction considérable du nombre de pages publiées. La rédaction étudie un ensemble de dispositions destinées à permettre l'impression du maximum de texte (diminution des caractères, suppression des résumés, réduction des formules, etc.), mais elle demande instantanément aux auteurs de comprendre les nécessités impérieuses du moment et d'effectuer eux-mêmes toutes les réductions de texte possibles. Grâce à cette solidarité scientifique, notre *Bulletin* pourra continuer à publier la totalité des travaux des chercheurs français sans qu'il soit nécessaire d'imposer une nouvelle réduction arbitraire, uniforme et rigoureuse du nombre de pages accordées à chaque auteur.

Comme les autres années, le Rédacteur en chef ne peut terminer ce compte rendu sans adresser à ses collaborateurs, Chefs de Rubrique et Rédacteurs, ses remerciements pour leur fidèle dévouement. Plus que jamais, il ne s'agit point d'une formule de convenance, mais d'un sentiment profond devant les difficultés qu'ils doivent surmonter pour maintenir le niveau de notre *Bulletin*.

Le Rédacteur en Chef,
G. CHAMPETIER.

N° 75. — Estérification de la cellulose par les acides et les anhydrides d'acides en vapeurs; par G. CHAMPETIER et M. FOEX (1.4.42).

Action des mélanges de vapeurs d'acide nitrique et d'eau à diverses concentrations sur la cellulose. Le taux de nitration obtenu décroît rapidement lorsque la teneur en acide nitrique diminue; il s'annule lorsque la concentration de l'acide dans la phase vapeur s'abaisse au-dessous de 66 0/0. Les acides acétique et formique en vapeurs estérifient peu la cellulose; les résultats sont comparables à ceux obtenus avec ces acides à l'état liquide en l'absence de déshydratant. L'anhydride acétique en vapeurs donne une acétylation plus poussée que l'acide. Le taux d'estérification augmente avec la température. Il paraît probable que les réactions d'estérifications sont attribuables à la forme pseudo-nitrique NO_2OH ou aux monomères CH_3COOH et H-COOH , c'est-à-dire à la présence d'oxyhydriles préformés dans les molécules estérifiantes.

Parmi les réactions d'estérification de la cellulose, la nitration et l'acétylation ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux en raison de leur importance technique. Ces réactions sont effectuées, en pratique, par trempage de la cellulose dans une solution constituée par l'acide estérifiant additionné d'un déshydratant (SO_4H_2 , Cl_2Zn , P_2O_5 , anhydride d'acide, etc.). Toutefois, divers auteurs ont réalisé l'estérification par les acides en vapeurs, plus particulièrement dans le cas de la nitration (1 et 2) ce qui permet d'obtenir des taux d'azote élevés. Par contre, avec l'acide acétique en vapeurs le degré d'estérification reste faible, ce qui nous a incité à rechercher les causes de cette différence de comportement.

Appareillage.

L'appareil utilisé pour étudier l'action des vapeurs d'acides sur la cellulose, imaginé par F. Trombe (1) a été décrit dans un précédent bulletin. Il a déjà servi à l'un de nous (2) pour des recherches sur la nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique à 100 0/0. Les essais ont été effectués sur 5 g de coton linters traité par des vapeurs sèches d'acides ou d'anhydrides en appareil d'aluminium ou de verre.

Nitration.

L'acide nitrique en solution aqueuse est un mélange d'acide nitrique vrai (NO_3H) et d'acide pseudonitrique NO_2OH (3). Ces deux formes ont été caractérisées par leurs spectres d'absorption visibles, infra-rouges et Raman. Aux concentrations en acide comprises entre 60 et 75 0/0, l'acide nitrique se trouve sous la forme monohydratée $\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ne donne pas de réaction d'estérification avec la cellulose. Il forme uniquement un composé d'addition $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NO}_3\text{H}$ (composé de Knecht) stable seulement en présence des eaux-mères et régénérant la cellulose initiale par lavages à l'eau. Pour les concentrations en acide supérieures à 75 0/0 la forme pseudo-nitrique commence à apparaître et la cellulose à s'estérifier. Il se forme le dérivé de substitution, la nitrocellulose, dont la teneur en azote est d'autant plus grande que la concentration en acide pseudo-nitrique est plus forte dans le bain nitrant. L'action nitrante de l'acide sur la cellulose est due à la présence de l'acide pseudo-nitrique NO_2OH et non à celle de l'acide vrai NO_3H .

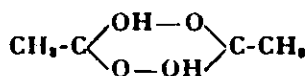
Les résultats des opérations de nitration effectuées par F. Trombe (1) avec l'acide nitrique en vapeur montrent parallèlement une diminution du taux d'azote de la nitrocellulose lorsque les vapeurs d'acide nitrique sont mélangées de vapeur d'eau en quantité croissante. Nous avons constaté que le taux d'azote tombe de 13,8 0/0 à 11,7 0/0 lorsque la concentration de l'acide nitrique dans la vapeur passe de 100 0/0 à 99 0/0. Ces résultats sont en accord avec ceux de F. Trombe. Nous avons poursuivi, en outre, ces essais pour des concentrations en acide nitrique plus faibles dans la phase vapeur. La nitration ne s'effectue plus sensiblement lorsque la concentration de l'acide nitrique s'abaisse au dessous de celle du mélange azéotropique (66,5 0/0 NO_3H) (voir Tableau I). Ces résultats sont donc en tous points comparables à ceux obtenus avec l'acide nitrique en solution.

Acétylation.

L'action de divers acides organiques, en l'absence de catalyseurs, sur la cellulose a été étudiée en particulier par C.-J. Malm et H.-T. Clark (4) ainsi que par A.-L. Bernouilli, M. Schenk et W. Hagenbuch (5). Avec l'acide acétique liquide bouillant (118°) la teneur en acétyl atteint seulement, pour le coton-linters, 6,2 0/0 en 200 heures (soit un groupe acétyl pour quatre groupes glucose) et ne dépasse pas cette valeur même après un contact de plus de 500 heures. La teneur en acétyl ne s'accroît que légèrement en opérant en tube scellé à 140-145° ou avec l'acide acétique en vapeurs à 150-155°, mais la limite apparente d'estérification est obtenue beaucoup plus rapidement (48 heures en tube scellé, 20 heures avec l'acide en

vapeurs). Nous avons obtenu un résultat du même ordre avec les vapeurs d'acide acétique 100 0/0 à 120° (760 mm). Une teneur en acétyl de 6 0/0 est obtenue en 125 heures : résultat qui vient s'intercaler entre ceux des auteurs précédents.

Il est à remarquer que l'acide acétique liquide ou en vapeurs au voisinage du point d'ébullition sous la pression normale est en grande partie constitué de molécules du dimère.



ainsi qu'il ressort de l'étude des densités de vapeurs, des masses moléculaires, des spectres d'absorption infra-rouge et Raman, etc. (6 à 10).

La forme monomère $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ apparaît par élévation de température. Pratiquement inexistante à 24°, elle devient prépondérante à 138° et subsiste presque seule à 150°. Si l'on rapproche ces considérations des résultats de l'acétylation de la cellulose, il paraît convenable d'envisager que seule la forme monomère a une action estérifiante marquée. Pour vérifier cette assertion nous avons pensé effectuer l'acétylation par des mélanges d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone au sein desquels la forme dimère se trouve dissociée en proportion d'autant plus importante que la dilution est plus forte (11). Toutefois, nous n'avons obtenu aucun résultat positif car la dilution diminue considérablement la vitesse d'estérification et ne permet pas de remarquer l'influence de l'augmentation de la quantité de monomère.

Nous avons également étudié l'action de l'anhydride acétique en vapeurs sur la cellulose de coton. Après traitement prolongé (200 h. à 150° sous 760 mm) on obtient une teneur en acétyl voisine de 16,6 0/0 qui se rapproche de celle du monoacétate de cellulose (21,1 0/0).

Formylation (12).

Les résultats obtenus avec l'acide formique en vapeurs sont comparables à ceux signalés avec l'acide acétique en vapeurs. D'après la littérature (7) la forme monomère devient prépondérante vers 139°. Le degré d'estérification augmente également avec la température pour un temps donné. Avec l'acide en vapeurs en 48 h. à 105° sous 760 mm on atteint une teneur en formyl de 5,9 0/0 (monoformiate 15,8 0/0 correspondant à un degré d'estérification légèrement supérieur à celui obtenu avec les autres acides organiques.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-joint.

Composition du liquide (poids 0/0)	Composition des vapeurs (poids 0/0 environ)	Pres- sion mm Hg	Tempé- rature deg. C	Durée heures	Degré d'estérification
Acide nitrique :	Acide nitrique (1) :				taux d'azote 0/0
66,5	66,5	15	40	5	1 à 2
70	80-85	15	40	5	7,2
90	99	50	40	2	11,7
100	100	50	40	2	13,8
					taux de formyl ou acétyl 0/0
Acide formique :	Acide formique :				
98	99	760	105	2	1,5
98	99	760	105	48	5,9
Acide acétique :	Acide acétique :				
100	100	760	120	2	1,5
100	100	760	120	125	6,0
Anhydride acétique :	Anhydride acétique :				
99	98	140	100	2	1,8
99	98	140	100	48	4,9
99	98	140	100	340	13,0
99	98	760	150	48	9,3
99	98	760	150	200	16,6
(2) 99	98	760	150	2	3,6
Anhydride acétique :					
95					
Acide chloracétique :					
5		140	100	90	10,2

(1) Mélange azéotopique.

(2) Hydrocellulose (par mélange Ip en poids SO_3H_2 , Ip H_2O , 2 h., 30°), lavée, séchée.

(*) Il est intéressant de noter que la limite correspondant à un groupe OH estérifié pour 4 groupes glucose (12 OH libres) est également obtenue avec l'acide propionique et l'acide butyrique à l'ébullition après 150 à 200 heures (4).

(1) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Mémorial des Poudres*, 1938, 22, 306. — F. TROMBE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560; 1942, 9, 526. — (2) G. CHAMPETIER et M. FOEX, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, 211, 468; *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 115; M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1941

381 et 390. — (3) HANTZSCH, *Ber. deutsch. Chem. ges.*, 1917, **50**, 1422; 1925, **58**, 941. — (4) C. J. MALM et L. T. CLARK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **5**, 274; *U. S. A. P.* 1823 350 Eastman Kodak Co. — (5) A. L. BERNOUILLI, M. SCHENK et W. HAGENBUCH, *Helv. Chim. Acta*, 1930, **18**, 534. — (6) R. M. BADGER et S. H. BAUER, *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, 711; 1937, **5**, 605 et 852. — (7) L. G. BAUER et R. HOFSTADTER, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 1017; *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, 531. — (8) R. C. HERMANN et R. HOFSTADTER, *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, 534; 1939, **7**, 460. — (9) F. H. Mc DOUGALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2585. — (10) M. V. VOLKENSTEIN, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1936, **4**, 357. — (11) MM. DAVIES et G. B. SUTHERLAND, *J. Chem. Physics*, 1938, **6**, 755 et 767. — (12) E. C. WORDEN et L. RUTSTEIN, *Kunststoffe*, 1912, **8**, 325.

Laboratoire de Chimie minérale, Institut de Chimie, Paris.

N° 76. — Attaques des oxydes métalliques anhydres par le chlore à la température ordinaire; par Paul PIERRON (7.3.42).

Le chlore réagit sur les oxydes métalliques, si on soumet les produits à un broyage continu pendant tout le cours de l'attaque.

Les produits d'addition dont la formation est le premier stade de cette action — comme dans la bromuration — sont instables et se décomposent toujours, à mesure qu'ils se forment, sous l'action du chlore.

Cette évolution permet à toutes les réactions suivantes de se produire.

Le chlorate, dont la formation est une de leurs conséquences, se produit seulement avec les oxydes les plus basiques; avec les autres, on obtient seulement le chlorure qui est une seconde conséquence possible.

Le peroxyde prend naissance dans certains cas pour des raisons qui ont été fixées.

Des catalyseurs peuvent modifier l'attaque.

I. But de l'étude.

Les halogènes réagissent sur les oxydes métalliques, et la première phase de cette action est la formation d'un composé d'addition.

Des études avaient déjà été faites avec l'iode (1).

Nous avons nous-même mis en évidence l'action du brome (2) qui donnait d'abord un composé d'addition.



Le produit obtenu était stable si l'oxyde MeO était peu basique (basicité qui est d'autant plus faible que le métal Me est placé plus haut et plus à droite dans le tableau de la classification périodique).

Sinon il se dissociait en donnant du bromure et de l'hypobromite.



Ce dernier était décomposé par le brome en excès.



L'anhydride hypobromeux ainsi déplacé transformait en bromate l'hypobromite en excès.



Bien entendu, cette réaction n'était quantitative que si sa vitesse était supérieure à la vitesse de décomposition de l'anhydride hypobromeux en ses éléments.

Pour cela, l'oxyde devait être très basique, propriété qui est d'autant plus accusée que le métal est placé plus bas et plus à gauche dans le tableau de la classification périodique.

Nous avons résumé ces résultats à l'aide de ce tableau qui se trouvait partagé en trois zones: la première où ce composé d'addition se formait seul et était stable en présence d'halogène en excès; la seconde où ce corps se décomposait en présence d'halogène mais moins vite qu'il se formait — en dégageant d'ailleurs de l'oxygène — la réaction (4), vu sa lenteur, n'étant pas quantitative. La troisième enfin où cette décomposition était instantanée.

Il était nécessaire d'étudier dans les mêmes conditions l'action du chlore.

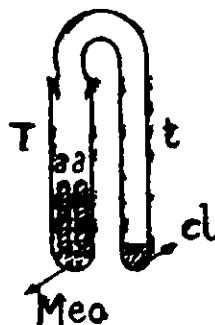
II. Attaque des oxydes.

Elle se produit spontanément pour les oxydes d'argent et de mercure; mais les autres oxydes dont les plus basiques comme les alcalins et les alcalino-terreux restent inertes.

Ce fait, opposé aux données théoriques, est dû au phénomène dit « d'inertie chimique » : la réaction, dès qu'elle débute, enrobe l'oxyde solide d'une couche de produits imperméables au chlore et l'absorption s'arrête.

Un broyage suffisamment intense, durant tout le temps de l'attaque, est capable de détruire cette couche protectrice et permet à la réaction de se poursuivre.

Nous avons réalisé ce broyage dans le même appareil que celui qui nous avait permis de faire réagir le brome. C'est un tube en T, à fond rond épais, dans lequel on place l'oxyde à chlorer; au-dessous se trouvent deux bouts d'agitateur dont les extrémités sont arrondies en forme de pilons. Ce tube communique par un roilage avec un tube recourbé et contenant le chlore, soit sous la forme de solution dans Cl_2C , ou mieux, et c'est ainsi que nous avons opéré, sous la forme de chlorure de chaux additionné d'un peu d'acide sulfurique.



L'ensemble Tt est monté sur une machine à agiter qui oscille de bas en haut, comme je l'ai décrite précédemment (3).

III. Méthodes d'analyse.

Les mélanges que nous avons à analyser peuvent contenir de l'hypochlorite, du peroxyde, du chlorate et du chlorure.

Les composés oxydants seront tous dosés par l'oxygène actif qu'ils contiennent et de la façon qui suit :

a) Hypochlorites : un poids déterminé de la substance est traité par une solution d'iodeure de potassium acide; l'iode libéré est dosé par une solution de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. $\frac{N}{10}$

le volume de cette solution correspondant à l'iode libéré est ce que j'appelle pouvoir oxydant en hypochlorite (P.O.).

b) Peroxyde : quand il existe, son pouvoir oxydant est mesuré globalement par la méthode précédente avec celui de l'hypochlorite : supposons que la valeur de ce pouvoir oxydant total soit PO_1 . Si je dissous dans l'eau une même quantité de substance et ajoute de l'eau oxygénée en quantité telle que son pouvoir oxydant ait la même valeur PO_1 , je provoque un dégagement d'oxygène en détruisant l'hypochlorite; je mesure de nouveau le pouvoir oxydant de la solution obtenue, soit PO_2 ; il est facile de voir que le pouvoir oxydant en hypochlorite de la substance analysée sera $\frac{2 \text{PO}_1 - \text{PO}_2}{2}$

Le PO en peroxyde sera $\frac{\text{PO}_2}{2}$

Pratiquement, les mélanges analysés n'ont jamais contenu que l'un ou l'autre de ces corps.

c) Chlorate. Un poids connu de produit à analyser est traité à l'ébullition pendant quelques minutes, à l'abri de l'air, par une solution de sulfate ferreux acide titrée, on dose en retour par une solution de permanganate décime-normale;

le volume de MnO_4K $\frac{N}{10}$ correspondant au sulfate ferreux oxydé par le produit est le pouvoir oxydant total.

Le P.O. en chlorate est obtenu en retranchant de ce chiffre celui obtenu en a).

d) Le chlorure est mesuré de la façon suivante : la substance, mise en solution, est réduite par le zinc en milieu sulfurique pendant 24 heures; puis on dose pondéralement le chlore à l'état de chlorure d'argent.

IV. Résultats.

L'attaque s'effectue lentement avec la plupart des oxydes, sauf avec l'oxyde d'argent et l'oxyde mercurique pour lesquels elle est très rapide.

Les composés d'addition se décomposent aussi vite qu'ils se forment, car ils ne sont jamais perceptibles.

Le pouvoir oxydant des produits obtenus n'est important que lorsqu'on part de l'oxyde de sodium; avec tous les autres oxydes, il est ou très faible, ou nul, ce qui revient à dire qu'on n'obtient presque que du chlorure.

Remarque. — Il faut remarquer que l'introduction d'un peu de chlorure de plomb dans l'oxyde de sodium accélère la réaction, mais le pouvoir oxydant du produit est fortement diminué.

Résultats numériques. — Nous donnons les résultats numériques dans le tableau A dans lequel tout est rapporté à 1 gramme d'oxyde mis en œuvre.

Remarques sur ces résultats. — En vingt-trois jours, on fixe à peine 50 0/0 de la quantité de chlore théorique, avec les oxydes de sodium et de lithium; et 10 à 20 0/0 de cette quantité théorique avec les autres oxydes; seuls les oxydes d'argent et de mercure s'attaquent en quelques heures.

Le pouvoir oxydant des produits obtenus ne remplit jamais les conditions « nécessaires » de celui d'un composé d'addition (2), c'est-à-dire être égal à celui de l'halogène fixé et mesurable par l'iodure de potassium acide. Et en effet :

TABLEAU A.

Composition des produits résultant de l'attaque des oxydes métalliques par le chlore.

(Tous les chiffres sont rapportés à 1 gramme d'oxyde attaqué.)

Oxyde attaqué	Durée de l'attaque	Augmen- tation de poids	P.O. corres- pondant	ANALYSE DU PRODUIT OBTENU			
				P.O. de l'hypo- sulfite	P.O. du per- oxyde	P.O. du chlorate	Poids de chlore à l'état de chlorure
Na ₂ O	12 jours	0,266	74,9	0	23	23,5	0,245
Na ₂ O	23 —	0,502	141	0	39	45,6	0,457
Li ₂ O	12 —	0,709	198	8,9	0	19,7	0,570
Ag ₂ O	8 heures	0,240		0	0	0	0,182
BaO	23 jours	0,096	27	traces	2,8	0	0,072
SrO	23 —	0,276	78,7	0,2	0	0	0,218
CaO	23 —	0,340	95	0,2	0	4	0,258
MgO	23 —	0,110		0	0	0	0,086
ZnO	23 —	0,040		0,2	0	0	0,028
CaO	10 —	0,400		0	0	0	0,302
HgO	10 heures	0,248		0	0	0	0,189

Il s'élève à 38 ou 40 0/0 du P.O. correspondant au chlore fixé, quand on opère avec l'oxyde de sodium, et la moitié de ce pouvoir oxydant se trouve sous la forme de peroxyde; l'autre moitié, sous forme de chlorate.

Le pouvoir oxydant des produits obtenus avec l'oxyde de lithium s'élève à 15 0/0 du P.O. théorique, dont un tiers en hypochlorite et deux tiers en chlorate.

Avec l'oxyde de Baryum, ce pouvoir oxydant s'élève à 11 0/0 de celui qu'on devrait théoriquement obtenir et il se trouve tout entier à l'état de peroxyde.

Avec les autres oxydes, on n'obtient que le chlorure et des traces d'hypochlorite si c'est un oxyde alcalino-terreux ou l'oxyde de zinc.

Remarque. — Le gaz qui sert à l'attaque se sature d'anhydride hypochloreux avec l'oxyde mercurique et l'oxyde de cadmium. Avec le second, surtout, si on opère à l'obscurité, le gaz contenu dans le tube à réaction, initialement vert, devient orange foncé, au bout de quelques jours et cette coloration persiste plusieurs mois. Il est intéressant de noter qu'avec l'oxyde mercurique, la coloration orangée, assez claire d'ailleurs, obtenue beaucoup plus rapidement, après quelques minutes, disparaît au bout de quelques heures.

Tous les autres oxydes ne donnent pas d'anhydride hypochloreux, même l'oxyde d'argent dont l'attaque est cependant très rapide.

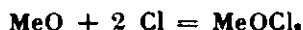
V. Interprétation de ces résultats.

La complexité de la réaction du chlore sur les oxydes de sodium, de lithium, de baryum, soulignée par la variété des produits formés (chlorate, hypochlorite, peroxyde, chlorure), permet de penser que le processus n'est pas simple; de même avec les autres oxydes qui pourtant ne donnent que le chlorure; la seule substitution du chlore à l'oxygène n'est alors, dans ce cas, que le résultat d'une série de réactions successives.

Le processus de l'action du brome que j'ai démontré précédemment s'applique très certainement au cas du chlore; et même, si on se réfère à une étude publiée

précédemment au sujet de l'action du chlore sur les hypochlorites (4), ils auraient pu être prévus d'avance.

En effet, d'après ce qu'on sait sur l'action du brome, le premier stade de la réaction doit être la formation du composé d'addition

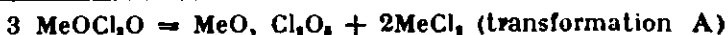
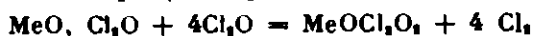
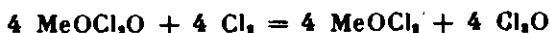


mais — et c'est là qu'intervient la première différence entre les deux halogènes — il est évidemment moins stable que dans la bromuration, puisque les produits obtenus n'en contiennent jamais : il se dissocie par conséquent toujours en donnant l'hypochlorite et le chlorure :



Mais nous savons (4) que l'hypochlorite ainsi formé, laissé en contact avec le chlore pourra être transformé catalytiquement en chlorate, sans perte d'oxygène, quand l'oxyde correspondant sera très basique, comme l'oxyde de sodium (transformation A).

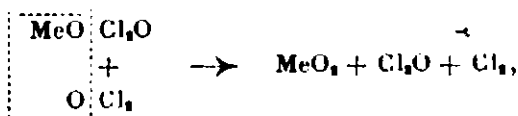
Nous savons qu'il se transformera en chlorure si l'oxyde est peu basique (CaO, transformation B); ou qu'il pourra subir l'ensemble de ces deux transformations si sa basicité est moyenne, en vertu des réactions suivantes pour la catalyse (transformation A)



ou des deux réactions suivantes pour la transformation B :



Nous savons aussi (4) que si la basicité de l'oxyde est assez forte, l'anhydride hypochloreux libéré par la réaction pourra donner du peroxyde



cette réaction n'étant possible que si la formation du peroxyde est assez exothermique.

Or les chaleurs de formation de ces corps (5) sont :



La réaction de formation des peroxydes ne sera possible que pour les premiers, et à condition d'être en milieu rigoureusement anhydre, comme ici. Il est évident que dans les conditions présentes, la formation des peroxydes se produit d'une façon beaucoup plus intense que dans nos études sur la chloruration des hypochlorites puisque ceux-ci contenaient toujours un peu d'humidité qui catalysait la formation de chlorate.

Comme ces peroxydes ont tendance à se décomposer sous l'action d'un excès de Cl_2O , ils existeront au cours de la chloruration, quelquefois à l'état transitoire.

Ces faits expliquent bien, qu'avec l'oxyde de sodium, la formation du chlorate qu'aurait dû donner la transformation A — seule attendue — s'est accompagnée d'une production de peroxyde. L'existence de ce dernier, qui est relativement décomposable par l'anhydride hypochloreux, explique la perte d'oxygène au cours de la chloruration.

Ces faits expliquent aussi qu'avec l'oxyde de baryum dont l'hypochlorite est bien plus lentement catalysé en chlorate (4), et de ce fait doit subir surtout la

transformation B, mais dont le peroxyde a une formation suffisamment exothermique pour prendre naissance, on ait une très grosse perte d'oxygène, et que le seul produit oxydant obtenu soit BaO_2 .

Ils expliquent qu'avec l'oxyde de lithium, avec lequel la transformation A est très lente, mais dont le peroxyde est peu exothermique, on ait une grosse perte d'oxygène avec formation du chlorate et de l'hypochlorite à l'exclusion du peroxyde. Ils expliquent aussi qu'avec les autres oxydes, on n'obtienne presque que le chlorure.

VI. Remarques.

1° Influence des catalyseurs. — a) Chlorure et oxyde de plomb.

Il avait été remarqué, dans l'attaque par le brome, que l'addition aux oxydes alcalins ou alcalino-terreux de bromure ou d'oxyde de plomb accélérât l'attaque de l'halogène. Ils favorisaient la formation du bromate et diminuaient la perte d'oxygène avec les oxydes alcalins; ils augmentaient au contraire la perte d'oxygène avec les alcalino-terreux: ceci était dû évidemment à la formation intermédiaire de PbO_2 , qui est le produit normal de l'attaque de l'oxyde de plomb (2).

Nous avons constaté une action analogue de ces catalyseurs vis-à-vis de l'attaque du chlore. En broyant pendant 24 heures un mélange de 92 parties d'oxyde de sodium et de 8 parties de chlorure ou d'oxyde de plomb, et en les soumettant dans les mêmes conditions à l'action des vapeurs de chlore, on accélère assez fortement la réaction; il nous est même arrivé d'observer quelquefois la formation d'une vive lumière — transitoire d'ailleurs — au cours de l'introduction dans l'appareil d'une nouvelle quantité de vapeur de chlore: ceci peut fort bien s'expliquer en admettant un véritable décapage de l'oxyde de sodium par le chlorure de plomb, suivi d'une formation d'oxyde de plomb.

Sur les produits obtenus, le catalyseur a influé comme il le faisait lors de l'attaque par le brome des oxydes alcalino-terreux, c'est-à-dire en augmentant beaucoup la perte d'oxygène et en diminuant la quantité de chlorate formé, par conséquent en agissant de la façon exactement opposée à celle qui prévalait lors de la bromuration de l'oxyde de sodium.

Or en se souvenant que l'hypobromite de sodium s'oxyde très facilement en bromate, alors que les hypobromites alcalino-terreux le font bien plus difficilement, que l'hypochlorite de sodium est bien plus difficilement oxydable en chlorate que ne l'est son hypobromite en bromate, il est possible de penser que PbO_2 — ainsi à l'état naissant — en présence d'un sel très facilement oxydable, le transformera en bromate ou chlorate, et le décomposera en mettant son oxygène en liberté, s'il est au contraire peu oxydable.

b) Oxyde de mercure.

Il augmente un peu (de 30 ou 40 0/0) la vitesse d'attaque de l'oxyde de sodium et il fait évoluer la réaction vers la seule formation du chlorure de sodium: l'interprétation de la réaction est simple: l'oxyde HgO , dont l'attaque par le chlore est immédiate, donne de l'anhydride hypochloreux et du chlorure mercurique; ce dernier est ramené par l'excès d'oxyde de sodium en oxyde qui subit de nouveau l'attaque.

Il est intéressant de noter que l'anhydride hypochloreux, même formé à l'état naissant, d'une façon évidente comme ici, n'a aucune action oxydante sur l'oxyde de sodium; aussi quand le peroxyde se forme dans la chloruration sans catalyseur, ce ne peut pas être par suite d'une oxydation de l'oxyde Na_2O par Cl_2O , hypothèse qui aurait pu être faite cependant.

2° Remarque sur la constitution du gaz après l'attaque. — L'absence, très souvent constatée dans les gaz ayant servi à l'attaque, de l'anhydride hypochloreux qui aurait dû prendre naissance dans la transformation B, peut être expliquée par les observations qui ont été faites avec l'hypochlorite d'argent (4).

L'anhydride hypochloreux réagit sur lui dès son apparition en donnant du peroxyde qui se décompose sous l'action de Cl_2O en excès. C'est aussi probablement ce phénomène qui se produit toutes les fois que la formation du peroxyde a une possibilité d'existence.

La décomposition spontanée de Cl_2O qu'on pourrait supposer possible, vu la lenteur de la chloruration de l'oxyde, ne permettrait pas d'expliquer cette disparition puisque dans le cas de l'oxyde de cadmium même après plusieurs mois de conservation à l'obscurité, l'anhydride formé dans la chloruration semble être resté parfaitement stable.

3° Remarque sur la formation du chlorure de chaux. — La différence avec laquelle le chlore se comporte avec la chaux humide et la chaux anhydre est à noter.

Dans le premier cas (industrie du chlorure de chaux) l'humidité autorise la progression de la réaction dans toute la masse jusqu'à ce que toute la chaux soit attaquée (6); puis, quand il y a excès de chlore, elle favorise la transformation en

chlorate de l'hypochlorite provenant de la dissociation (fût-elle même très légère) du chlorure de chaux.

Dans le deuxième cas, c'est un processus de surface; les produits formés sont toujours en présence d'un excès de chlore, et cela dès le début de la réaction (même quand la majeure partie de la chaux n'est pas encore attaquée); comme on le sait cet excès de chlore provoque la formation du chlorure.

VII. Conclusions.

1° L'action du chlore sur les oxydes métalliques suit le même processus que celle du brome.

2° Le produit d'addition, dont la formation constitue le premier stade de l'attaque, est toujours instable; il se dissocie à mesure qu'il se forme en permettant toutes les réactions suivantes.

C'est une différence importante avec les produits de l'action du brome, qui étaient plus stables et dont certains ont pu être bien conservés.

3° La formation du chlorate est bien plus difficile que ne l'était la formation du bromate et elle exige de la part de l'oxyde correspondant une basicité beaucoup plus forte; si elle n'est pas suffisante, on obtient du chlorure et de l'oxygène ou du chlorure et de l'anhydride hypochloreux.

4° Il se forme en outre un peu de peroxyde, à partir de l'anhydride hypochloreux transitoirement libéré et de l'hypochlorite en excès, si la formation de ce peroxyde est assez exothermique (ex. Na_2O_2 , BaO_2).

5° L'accélération de la réaction par le catalyseur au plomb s'explique par un décapage de l'oxyde de sodium par le chlorure de plomb, résultant, avec PbO_2 , de la chloruration de l'oxyde PbO . La perte d'oxygène est due à l'action du peroxyde de plomb sur l'hypochlorite de sodium transitoirement formé par la chloruration de Na_2O . L'action de ce peroxyde aurait pu être, au contraire, une augmentation de la production de chlorate, comme c'était le cas dans la bromuration, où il y avait augmentation de la formation de bromate; mais il aurait fallu pour cela que l'hypochlorite de sodium soit aussi facilement oxydable que l'hypobromite, ce qui n'est pas.

(1) D. SAUNIER, Thèse Lyon, 1939. — (2) P. PIERRON, Thèse Lyon, 1940. — (3) P. PIERRON, *Bull.* (5), 1939, p. 1055. — (4) P. PIERRON, Action du chlore sur les hypochlorites solides (sous presse au *Bulletin*). — (5) DE FORCRAND, *Ann. de chim. phys.* (6), 1908, 15, 453. — (6) M. LEMARCHANDS et E. UNRANA, *C. R.*, 1939, 209, 757, 759.
FEUILLETS 95 à 107

N° 77. — Action de l'isocyanate de phényle sur le méthylol-4-antipyrine; par P. DUQUÉNOIS et Hayriye AMAL (2-4-42).

Les phényluréthanes, obtenus par action de l'isocyanate de phényle sur les alcools sont intéressants pour leurs propriétés pharmacologiques. Ce sont des hypnotiques peu toxiques, de grande activité si l'alcool est de P. M. élevé. Nous avons essayé de préparer le phényluréthane d'un alcool possédant en outre le noyau antithermique et analgésique de l'antipyrine. Mais l'action de l'isocyanate sur le méthylol-4-antipyrine, au lieu de se limiter à l'oxydation alcoolique, intervient sur le carbonyle du noyau pyrazolone, donnant ainsi un composé qui est à la fois uréthane et anile.

L'action de l'isocyanate de phényle sur le méthylol-4-antipyrine n'avait pas été étudiée avant nous. Nous avons procédé comme on le fait habituellement pour caractériser les alcools de poids moléculaire élevé, en faisant réagir des quantités équimoléculaires de méthylol-4-antipyrine et d'isocyanate de phényle. Le chauffage ne devait cependant pas dépasser la température de fusion de l'alcool (P. F. = 168°) qui subit alors une décomposition en ses deux constituants, l'antipyrine et le formaldéhyde.

Deux faits ont surtout attiré notre attention au cours de la préparation: 1° L'abondant dégagement gazeux; 2° la nécessité d'employer un excès d'isocyanate pour avoir un bon rendement en produit cristallisé (P. F. = $271^\circ,5$).

Ces faits étaient déjà de nature à indiquer que la réaction ne se passait pas comme avec un alcool simple.

Préparation : 1,5 g de méthylolantipyrine pulvérisée et 5 g d'isocyanate de phényle (P. E. = 165°) sont chauffés au bain d'huile dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Vers $60-70^\circ$ la masse se boursouffle en dégageant un gaz. A mesure que l'on élève la température, le produit entre en dissolution et le dégagement aqueux continue. On chauffe jusque 160° , température que l'on maintient 3 à 4 heures.

Au refroidissement la liqueur abandonne des cristaux qui se prennent bientôt en une masse cristalline dure, jaune pâle. On reprend celle-ci par un peu de benzène

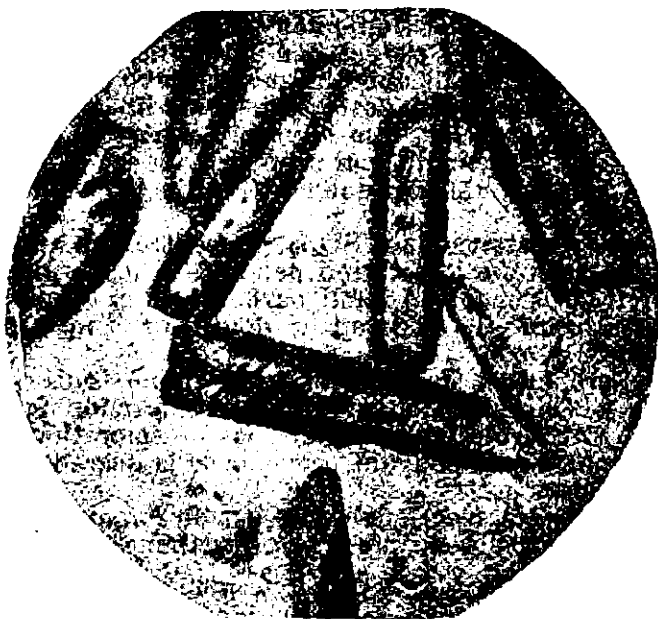
froid qui dissout l'excès d'isocyanate n'ayant pas réagi, ainsi qu'une partie des produits formés. Les cristaux restent au contraire en suspension. On les sèche et recristallise dans l'éthanol bouillant.

Il est possible de récupérer encore un peu du produit cherché à partir de la solution benzénique. Après avoir évaporé cette dernière à température ordinaire on ajoute de l'alcool froid au sirop obtenu. On recristallise le précipité dans l'éthanol bouillant.

Caractérisation du gaz dégagé : le gaz qui se dégage pendant la réaction ne réduit pas le chlorure de palladium (absence de CO), ne rougit pas le papier picrosodé de Guignard (absence de HCN), ne rougit pas le réactif de Nessler (absence de HCHO). Il est incolore et inodore.

A la fin de la préparation, on vide à la trompe les gaz contenus dans l'appareil et on les fait passer lentement dans l'eau de baryte. Il se produit un abondant précipité qui caractérise la formation de CO₂ au cours de la réaction.

Propriétés physiques : le produit nouveau obtenu se présente en cristaux incolores, aiguillés, ayant au microscope l'aspect de pyramides tronquées (fig. 1)



avec un plan de clivage net, ressemblant à des fers de lances, blanchissant légèrement à l'air. Chauffé, il jaunit vers 265° C., fond en un liquide jaune à 271° 5 C. et se décompose à température beaucoup plus élevée, avant le point d'ébullition.

Les cristaux sont insolubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éthanol froid, légèrement solubles dans l'éthanol chaud. Ils sont peu solubles dans le benzène bouillant, très peu dans l'oxyde d'éthyle même à l'ébullition. Ils sont solubles dans l'acide acétique chaud, d'où ils recristallisent bien, un peu aussi dans l'ester acétique. Leurs solvants sont le chloroforme, la pyridine, la propanone, où ils sont bien solubles à froid. Ils sont également solubles dans le camphre fondu sans décomposition.

Propriétés chimiques et analyse : la solution aqueuse ou acétonique ne donne pas de coloration spéciale avec le perchlorure de fer. La solution alcoolique ne donne qu'une coloration très faiblement orangée. Il semble donc que le noyau pyrazolone n'existe plus : l'atome d'O qui send compte qu'une seconde molécule d'isocyanate a réagi sur le carbonyle pyrazolonique avec dégagement de CO₂. Le produit n'est plus une pyrazolone et ne donne plus de coloration rouge avec le perchlorure de fer. C'est une pyrazoline qui donne directement la réaction de Knorr.

en 5 a été éliminé avec le carbonyle de l'isocyanate en excès, une fonction anile ayant pris naissance avec départ de CO₂.

La réaction pyrazolonique de Knorr (2) effectuée directement sur le produit est positive. On remarque tout d'abord que la substance est un peu soluble dans SO₃H₂ à froid, ce qui révèle son caractère basique. Le bichromate ajouté à cette solution donne une coloration rougeâtre fugace, virant au vert franc.

L'acide nitreux (SO₃H₂ + NO₂Na) n'a donné aucune coloration ni dégagement de vapeurs nitreuses. La position 4 est par conséquent toujours occupée.

L'analyse élémentaire est en bon accord avec la formule : (I) C₁₂H₁₀O₂N₂ = 412

uréthane-anile, et non pas avec la formule que l'on pouvait prévoir *a priori* : (II) $C_{11}H_{11}O_2N_2 = 337$ (uréthane).

Tandis que le dosage de l'azote ne peut montrer de différence très appréciable pour ces deux formules, au contraire le dosage du carbone ne peut laisser subsister de doute; ce dosage a été effectué par la semi-microméthode de Dennstedt.

Prise d'essai 32,1 mg. CO_2 trouvé 87,7 mg. C 0/0 trouvé 72,8. C 0/0 calculé pour la formule (I), 72,7. C 0/0 calculé pour la formule (II), 67,6.

La cryoscopie dans le camphre fondu indique également un P. M. plus voisin de l'uréthane-anile que de l'uréthane :

Substance 0,1524. camphre 5,2626. $dT = 177,8-174,2 = 3^{\circ}6$. P.M. trouvé 389,5. P.M. calculé pour (I) 412. P.M. calculé pour (II) 337.

Le dosage de l'azote a été effectué par la méthode de Dumas.

N 0/0 trouvé 13,7. N 0/0 calculé pour (I) 13,6. N 0/0 calculé pour (II) 12,4.

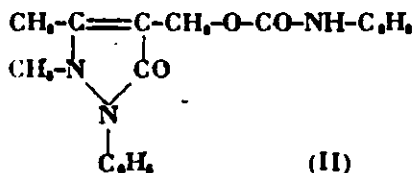
Le produit est insoluble dans la soude aqueuse, mais la soude alcoolique à chaud le dissout avec saponification probable (le produit de saponification additionné de chloroforme donne du phénylisonitrile).

Pour mettre en évidence la fonction phényluréthane, il était nécessaire d'en faire l'hydrolyse et de caractériser CO_2 et l'aniline formés. Mais la caractérisation de l'aniline, après saponification alcaline ne pouvait avoir de valeur, car on sait que les pyrazolones se décomposent de la sorte avec libération d'aniline. Ayant vérifié, par contre, sur l'antipyrine, que l'hydrolyse par SO_3H_2 au 1/2 n'ouvrait pas le cycle pyrazolonique, on pouvait, par mise en évidence d'aniline dans l'hydrolyse acide de notre substance, affirmer que cette aniline provient bien des chaînes latérales :

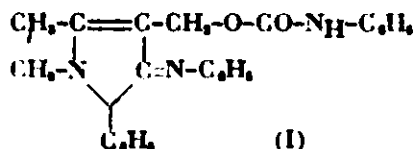
On a dissous 0,5 g de substance dans SO_3H_2 concentré. On a ensuite ajouté une quantité égale d'eau et chauffé la solution pendant 2 heures dans un appareil à acétylation. Après refroidissement on a fait barboter les gaz dans l'eau de baryte. La quantité de CO_2Ba formée ne laisse aucun doute sur la mise en liberté de CO_2 pendant cette opération.

La solution acide provenant de l'hydrolyse a donné toutes les réactions de l'aniline — réaction de la furfuraniline, réaction de l'indophénol, formation de phénylisonitrile, etc... Cette solution ne donne pas de coloration avec Cl_2Fe . Elle ne contient pas de formaldéhyde pouvant provenir de la dégradation de la fonction alcool en méthylène-bis.

Constitution : il résulte des réactions ci-dessus, de l'analyse élémentaire et de la cryoscopie que le produit obtenu n'est pas l'uréthane simple attendu :



Les deux fonctions uréthane et anile sont présentes simultanément et nous proposons pour le produit cristallin obtenu la formule :



Nous apportons un exemple de la grande réactivité du $C=O$ pyrazolonique que l'on peut également mettre en relief dans d'autres cas. Ainsi nous montrerons dans la communication suivante l'action des chlorures d'acides inorganiques. L'action de l'isocyanate sur d'autres pyrazolones, l'antipyrine en particulier, peu étudiée jusqu'ici, fait l'objet de nos recherches actuelles.

Signalons pour terminer que nous avons fait réagir l'isothiocyanate de phényle sur le 4-méthylol-antipyrine, sans obtenir de combinaison analogue. Déjà à la température du bain-marie le 4-méthylol-antipyrine se décompose avec formation de méthylène-bis-antipyrine. L'isothiocyanate se comporte comme un réactif plus acide que l'isocyanate de phényle.

L'administration *per os* d'uréthane-anile à raison de 0,5 g par kg au Lapin n'est pas toxique, mais nous n'avons, par contre, constaté aucune action hypnotique.

N° 78. — Action du pentachlorure de phosphore et du chlorure de thionyle sur l'acide antipyrine-4-carboxylique; par P. DUQUÉNOIS et HAYRIYE AMAL (2.4.42).

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de thionyle sur l'acide antipyrine-4-carboxylique, au lieu d'obtenir le chlorure d'acide correspondant, l'action porte sur le noyau pyrazolonique. Il y a à la fois déméthylation de l'azote en 2 et chloruration en 5, avec formation d'un acide chloropyrazolcarboxylique. Le chlorurant laisse donc intact le carboxyle, tandis qu'il agit sur le carbonyle pyrazolonique.

Le produit obtenu est identique à l'acide que Michaëlis et ses collaborateurs ont découvert par une méthode différente et dont ils ont préparé quelques dérivés.

Si l'on emploie, au lieu de chlorure de thionyle, le pentachlorure de phosphore, il se produit le même acide chloropyrazolcarboxylique, qui se transforme en partie en chlorure d'acide correspondant.

A partir de ce chlorure d'acide 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol nous avons préparé deux esters qui n'étaient pas encore connus : l'ester méthylique et l'ester éthylique, tous deux solides.

Nous avons montré dans une communication précédente (1) l'action de l'isocyanate de phényle sur un alcool pyrazolonique. Nous nous proposons maintenant d'exposer ce que nous avons observé en faisant agir des chlorures d'acides inorganiques sur un acide pyrazolonique. L'acide qui a servi de point de départ est l'acide antipyrine-4-carboxylique isolé par l'un de nous (2) dans l'oxydation permanganique du méthylol-4-antipyrine.

I. Action de SOCl_2 sur l'acide antipyrine 4-carboxylique.

Ayant tout d'abord pour but de préparer le chlorure d'acide antipyrine 4-carboxylique, nous nous sommes adressés au chlorure de thionyle qui a l'avantage de donner des produits de décomposition faciles à éliminer et qui ne réagit pas d'habitude sur les groupes carbonyles. Mais nous n'avons pas obtenu le chlorure d'acide isopyrazolone cherché. À sa place il s'est formé avec un excellent rendement un acide pyrazol chloré dans le noyau, que Michaelis, Voss et Greiss (3) avaient obtenu en 1901 par une autre méthode, l'oxydation sulfochromique du 1-phényl 3-méthyl 5-chloropyrazol.

Acide 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-carboxylique.

P.M. = 236,5.

Préparation. — 5 g d'acide antipyrine-4-carboxylique (P.F. = 214°) sont dissous dans le benzène sec. On ajoute 6 cm³ de chlorure de thionyle (soit 4 mol. pour 1 mol. d'acide). On chauffe au B.M. à 80° - 90° pendant 5 à 6 heures. Le benzène est évaporé et l'on obtient avec un excellent rendement un produit chloré solide, légèrement jaune, qui fond vers 196° après la première cristallisation. Très soluble dans l'alcool, il recristallise bien dans ce solvant, ainsi que dans le benzène.

Nous verrons que le même produit a été retrouvé, avec un rendement médiocre, dans l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide antipyrine 4-carboxylique.

Propriétés physiques. — Quand il a été obtenu par sublimation à 170° - 180° , le produit se présente en poudre cristalline extrêmement légère et très blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, dans le benzène chaud, très soluble dans le tétrachlorure de carbone, soluble dans l'acide acétique et un peu dans l'oxyde d'éthyle.

Après cristallisation dans l'éthanol puis plusieurs fois dans le benzène, on obtient des aiguilles microcristallines (fig. 1) fondant à 227° mais sublimant partiellement vers 170° - 180° . Quelques degrés après la fusion le liquide brunit, rougit et dégage des bulles gazeuses (décomposition).

Propriétés chimiques et analyse. — La substance est soluble dans les alcalis, mais ne décompose pas les bicarbonates alcalins. Son peu de réactivité provient, comme l'acide antipyrine 4-carboxylique, de la compensation produite par le noyau, mais surtout de sa très faible solubilité. Elle décolore cependant l'eau bromée.

En solution alcoolique (N/800) le pH est de 5,4 aux indicateurs colorés. La solution est donc légèrement acide.

La solution alcoolique ne donne pas de coloration rouge avec le perchlorure de fer et ce caractère permet déjà de penser qu'il ne s'agit plus d'une pyrazolone.

La recherche du chlore ayant été positive, nous avons effectué son dosage. Un premier essai ayant montré que le Cl se détache très difficilement par saponification à l'aide de NaOH alcoolique, on pouvait exclure la constitution de chlorure d'acide. La méthode de Soubeiran-Liebig réussit mieux. Nous avons trouvé 13,3 0/0 de Cl au lieu de 15,0 0/0 calculés pour la formule : $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (1).

Le Cl et le C ont été dosés par la semi-microméthode de Dennstedt :

Subst. 0,0386. CO₂ 0,0808. Cl 0,0057. Trouvé 0/0 C 57,0. 0/0 Cl 14,8. Calculé pour (I) C 55,9. Cl 15,0.

La détermination du P. M. par cryoscopie dans le camphre fondu prouve qu'il ne peut s'agir d'un anhydride d'acide. Le P. M. trouvé se rapproche le plus du P. M. de l'acide 1-phényl 3-méthyl 5-chloropyrazol 4-carboxylique (I) :

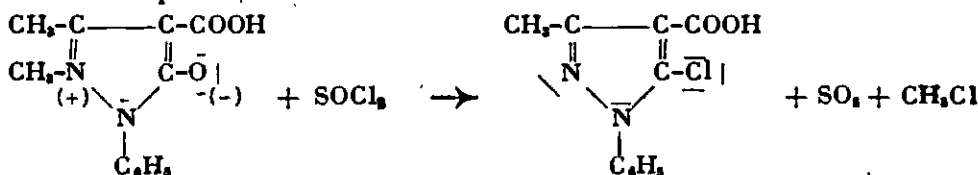
Subst. 0,100. Camphre 5,000. dT = 178°4-174°4 = 4°0. P.M. trouvé 242. P.M. calculé pour (I) 236,5.



Fig. 1.

Cette concordance aurait déjà pu suffire à prouver l'identité avec l'acide de Michaëlis. Nous avons d'ailleurs retrouvé les mêmes solubilités et le même point de fusion (P. F. = 228°).

Nous verrons également qu'il y a identité de P. F. pour le chlorure d'acide correspondant. Enfin nous avons tenu à préparer encore un autre dérivé de l'acide, l'amide chloré, que Michaëlis et ses collaborateurs avaient déjà obtenu facilement par action du carbonate d'ammonium en solution refroidie sur l'acide chloré. Nous avons bien obtenu le même amide. De sorte que nous proposons, pour la réaction décrite précédemment le schéma suivant :



II. Action de PCl₅ sur l'acide antipyrine-4-carboxylique.

Quand nous avons fait réagir le pentachlorure de phosphore sur l'acide antipyrine 4-carboxylique, soit directement, soit en présence d'éther de pétrole, ou quand nous avons traité le sel de calcium de l'acide par le pentachlorure en présence de chloroforme, nous avons toujours obtenu deux produits chlorés, ne donnant plus la coloration rouge avec le perchlorure de fer et qui sont différents du chlorure d'acide cherché. Ce sont :

- 1° L'acide 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-carboxylique (I).
- 2° Le chlorure d'acide correspondant (II).

Le premier produit est celui qui se formait seul dans l'action du chlorure de thionyle. Le second est de beaucoup le plus abondant dans l'action du pentachlorure et en prenant certaines précautions au cours de la préparation, en particulier en ne dépassant pas 160°-165°, on peut obtenir le chlorure d'acide avec un rendement de 50 0/0 tandis que la formation de l'acide chloré (I) reste faible. Nous indiquerons ici la préparation adoptée pour obtenir le chlorure d'acide chloré sans qu'il soit besoin de l'isoler à l'état de pureté, par exemple lorsque nous cherchions à obtenir de nouveaux dérivés tels que les esters.

Chlorure de l'acide 1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-carboxylique.

P. M. = 255.

Préparation. — Michaëlis, Voss et Greiss l'avaient obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide chloré précédent. Nous l'avons obtenu en faisant réagir le pentachlorure sur l'acide antipyrine-4-carboxylique.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on mélange 1 mol. d'acide antipyrine 4-carboxylique pulvérisé et sec, et 1,25 mol. de pentachlorure de phosphore sec. On chauffe au bain d'huile, d'abord vers 80° : au bout de 5 à 10 minutes la masse devient jaune, puis orangée, fond et dégage des vapeurs de ClH. Après 1 h. 1/2 le dégagement étant très ralenti, on élève la température progressivement. A 110° la masse, qui a l'aspect de caramel, mousse et vers 160° une partie du chlorure d'acide (II) formé se sublime en donnant des cristaux blancs sur les parois froides du ballon. Si on chauffe vers 170°-180° on obtient par sublimation des grands cristaux d'acide chloré (I). Il faut donc éviter de dépasser 160° pour obtenir un meilleur rendement en chlorure d'acide (II). Le total de la durée de chauffage est de 5 à 8 heures, suivant les quantités mises en œuvre. Au refroidissement la masse brun-verdâtre tend à se solidifier. On l'épuise par le benzène sec bouillant. Par évaporation il se dépose un produit blanc jaunâtre. Le rendement est en moyenne de 40 à 50 0/0.

Pour purifier on peut cristalliser d'abord dans le tétrachlorure de carbone qui est le meilleur solvant des chlorures d'acides en général et où l'acide (I), qui est le produit secondaire le plus abondant, est très peu soluble. On recristallise une dernière fois dans le benzène.

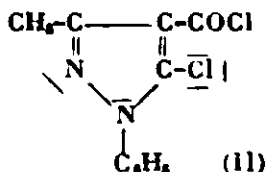
Propriétés physiques. — Cristaux blancs, qui fondent à 85° d'après Michaëlis. Certains échantillons nous ont donné un P. F. de 87° au tube capillaire. Le produit fond sans décomposition.

Il est insoluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans le chloroforme froid, soluble dans le benzène, dans le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone surtout à chaud.

Propriétés chimiques et analyse. — Ce chlorure d'acide, comme tous les termes élevés, se décompose lentement par l'eau à froid. Pour doser la fonction chlorure d'acide, on a attaqué le produit par un mélange d'eau et de 4 mol. de HONa. La réaction est très lente. On la poursuit au B. M. Quand la dissolution est complète, on chauffe encore 1/2 heure, on réacidule légèrement par NO₂H, filtre sur double filtre pour recueillir l'acide (I) obtenu. Celui-ci est pesé et caractérisé par son point de fusion. Dans le filtrat on dose Cl par la méthode de Charpentier-Volhard. Ce chlore ionisé provient exclusivement de la fonction chlorure d'acide. Il représente seulement la moitié du Cl total. Le second atome ne peut être dosé que par la méthode de Soubeiran-Liebig ou par la méthode de Dennstedt.

Subst. 0,190. Acide chloré recueilli 0,180. Trouvé par saponification 0/0 Cl 13,8. Calculé pour la formule (II) 0/0 Cl 14,16.

Toutes ces données expérimentales concordent pour représenter le produit par la formule :



A partir de ce chlorure d'acide, nous avons préparé l'amide, déjà isolé par Michaëlis et deux esters non encore connus que nous décrirons en détail. L'amide a été recristallisé dans le xylène qui nous paraît le solvant de choix : il se forme de belles aiguilles incolores (P. F. = 201°), solubles dans l'eau bouillante, dans la pyridine à froid, dans l'alcool, dans le benzène, le toluène, le xylène à l'ébullition. La solution alcoolique ne colore pas Cl₂Fe. Le Cl n'est pas décelable après saponification alcaline, mais seulement après combustion.

1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-carboxylate de méthyle.

P. M. = 250,5.

Préparation. — Le chlorure d'acide (II) de préparation aussi récente que possible est mis en présence d'un grand excès (10 mol.) de méthanol pur. On chauffe à 80° le ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Aussitôt la dissolution est totale : la solution est légèrement brune. On maintient l'ébullition 3 heures. On n'observe aucun dégagement gazeux. On filtre après refroidissement et laisse cristalliser. Il se forme rapidement de longues aiguilles formant des mâcles. On décolore au

noir animal, recristallise dans le méthanol et une dernière fois dans le benzène. On obtient alors des aiguilles plus trapues (fig. 2).

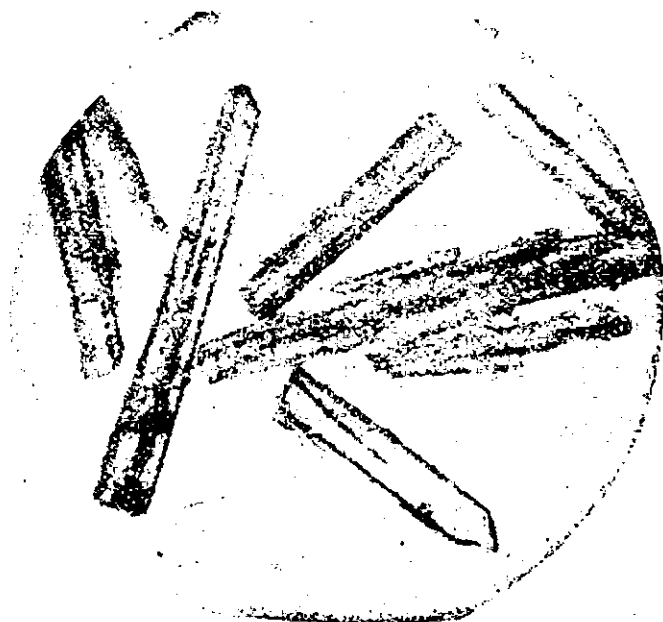


Fig. 2.

Propriétés physiques. — Longues aiguilles incolores monocliniques, tronquées à une extrémité, qui fondent à 74° au bain de mercure ou au tube capillaire. Le produit fondu est un liquide incolore, distillable à pression ordinaire sans décomposition. Insoluble dans l'eau, il est par contre soluble, déjà à froid, dans la plupart des solvants organiques : le méthanol, l'éthanol, la propanone, l'ester acétique, la pyridine, le chloroforme, le benzène, etc.

Remarquons que la différence de P. F. entre l'acide et son ester méthylique est de 154° , c'est-à-dire beaucoup plus considérable qu'entre l'acide antipyrine 4-carboxylique et son ester méthylique : ces deux derniers fondent respectivement à 214° et 154° .

Propriétés chimiques et analyse. — Le produit en solution dans le méthanol ne colore par Cl_2Fe . Il ne donne pas la réaction pyrazolonique de Knorr. C'est donc toujours un pyrazol. La solution du produit est possible à froid dans l'acide sulfurique au demi.

La substance est insoluble à froid dans la potasse aqueuse. A chaud il y a dissolution avec formation de deux phases. L'ion Cl^- n'y est pas décelable et Cl_2Fe donne une coloration jaune-verdâtre, ce qui montre que l'atome de Cl est solidement lié au C et ne peut ainsi régénérer une pyrazolone. La potasse alcoolique à chaud saponifie le groupe ester, mais ne permet pas d'ioniser le Cl. Pour doser celui-ci il était nécessaire de faire la combustion ; c'est la semimicrométhode de Dennstedt que nous avons employée.

Trouvé 0/0 C 58,0. 0/0 Cl 13,8. Calculé 0/0 C 57,6. 0/0 Cl 14,2.

Pour mettre en évidence la fonction ester nous avons fait l'indice de saponification

Subst. 0,2534 KOH N nécessaire. Trouvé 10,6 cm^3 . Calculé 10,13 cm^3 .

1-phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-carboxylate d'éthyle.

P. M. = 264,5.

Préparation. — On fait réagir un excès d'éthanol absolu (2 à 3 molécules) sur le chlorure d'acide précédent. On chauffe au B.-M. tiède pour dissoudre et on chasse l'alcool par distillation. Le produit huileux restant est repris par l'éther, séché sur sulfate de soude sec. On distille l'éther filtré et le produit cristallise. On fait plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu et une dernière fois dans le benzène.

Propriétés physiques. — Beaux prismes incolores, à base rectangulaire, vraisemblablement du système quadratique (fig. 3), non hygroscopiques, qui fondent à 68° au tube capillaire. Insolubles dans l'eau. Solubles dans les solvants organiques : les alcools, l'oxyde d'éthyle, le benzène, etc. Comme il est de règle, le P. F. de l'ester éthylique est un peu plus bas que celui de l'ester méthylique.

Propriétés chimiques et analyse. — Les propriétés chimiques sont très analogues à celles de l'ester précédent. L'analyse a été conduite de même et correspond bien à la constitution de l'ester éthylique de l'acide chloré.



Fig. 3.

Conclusion.

Le passage des pyrazolones aux pyrazols, avec départ de chlorure de méthyle (déméthylation de l'azote en 2) avait déjà été constatée par Michaëlis, en particulier dans une étude faite avec Pasternack (4), sur l'action du pentachlorure et de l'oxychlorure de phosphore. Nous apportons un nouvel exemple dans l'action du pentachlorure sur une pyrazolone de découverte récente.

Mais ce qui semble n'avoir pas été encore signalé c'est l'action analogue du chlorure de thionyle qui, habituellement, ne touche pas les groupes carbonyles.

(1) P. DUQUÉNOIS et HAYRIYE AMAL, *Bull. Soc. Chim.* — (2) HAYRIYE AMAL, *Rev. Fac. Sciences Univ. Istanbul*, 1941, 5, 237. — (3) A. MICHAELIS, VOSS, GREISS, *Ber. chem. Ges.*, 1901, 34, 1303. — (4) A. MICHAELIS, PASTERNAK, *Annalen*, 1902, 320, 1.

N° 79. — Sur un nouveau moyen commode pour préparer l'acide α -naphtoiqque; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (24.2.1942).

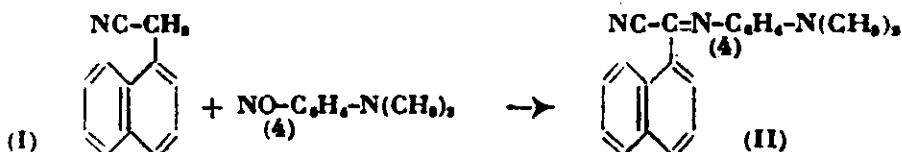
Les auteurs décrivent une nouvelle technique permettant de préparer facilement et à bon compte l'acide α -naphtoiqque, substance assez peu accessible jusqu'ici.

L'étude des acides naphtoiques α et β , quelque peu abandonnée pendant de longues années après les travaux d'Ekstrand (1), a été fréquemment reprise ces derniers temps. C'est ainsi, par exemple, que Wahl, Gædkoop et Heberlein (2) ont montré récemment l'intérêt que pourraient éventuellement présenter ces acides comme matières premières pour la synthèse de matières colorantes, en particulier dans le groupe de la pyrazolone. Comme l'ont souligné les savants précités, le fait que les acides naphtoiques n'ont pas exercé beaucoup d'attrait pour les chimistes est dû principalement aux difficultés qu'on rencontre dans la préparation de ces produits.

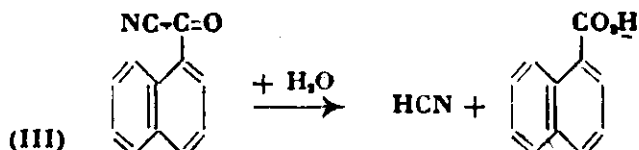
En ce qui concerne plus particulièrement l'acide α -naphtoiqque qui nous intéresse seul dans ce travail, la méthode de synthèse qui consiste à traiter le magnésien de l' α -bromonaphtalène par le gaz carbonique est considéré jusqu'ici comme étant la plus satisfaisante (3): en opérant sur une molécule seulement, on arrive à des rendements de 70 0/0. Mais comme dans toutes les réactions où interviennent les organomagnésiens, c'est un fait bien connu qu'il est difficile de mettre en œuvre des quantités importantes de réactifs sans diminuer en même temps les rendements. On ne peut non plus songer à oxyder l' α -méthylnaphtalène qui est assez peu accessible, et qui, d'ailleurs, est difficilement attaqué par les agents oxydants. Il résulte de toutes ces constatations que l'acide α -naphtoiqque doit être moins accessible

que son isomère β , qui, lui, se prépare avec d'excellents rendements en oxydant la méthyl- β -naphtylcétone par l'hypochlorite de soude selon la technique de Fieser, Newman et Holmes (4).

Au cours de notre étude sur la réaction de la paranitrosodiméthylaniline sur les groupements méthyléniques actifs, nous avons trouvé une méthode facile, permettant de préparer en quantités quelconques l'acide α -naphtolque pur. Nous avons constaté en effet que l' α -naphtylcétonitrile (I) se condense aussi aisément que le cyanure de benzyle (5) avec la nitrosodiméthylaniline en présence de traces d'alcalis pour donner avec d'excellents rendements l'azométhine (II). Cette azométhine n'est pas autre chose que le *p*-diméthylamino-anile du cyanure d' α -naphtoyle (III) :



Le composé (II) s'hydrolyse d'ailleurs facilement sous l'action des acides minéraux dilués en (III). Le composé (III) ainsi obtenu est identique au produit préparé il y a déjà longtemps par Bössneck (6) en faisant agir le chlorure d' α -naphtoyle sur le cyanure mercurique. Comme l'avait déjà reconnu cet auteur, le cyanure d' α -naphtoyle perd HCN quand on le fait bouillir avec de l'eau. Nous avons reconnu



qu'on obtient quantitativement du naphtoate de sodium quand on emploie comme agent de saponification la lessive de soude diluée. Le nitrile (I) s'obtient très facilement en faisant agir KCN sur l' α -chlorométhyl-naphtalène. Notons que dans la préparation de ce dernier corps à partir du naphtalène, du trioxyméthylène et de HCl en milieu acétique, selon la méthode de Darzens et Lévy (7), il est nécessaire d'opérer à température relativement basse ($< 50^\circ$) si on veut éviter la formation de résines transparentes, indistillables.

Notre méthode de préparation de l'acide α -naphtolque permet ainsi de fabriquer commodément ce corps à partir du naphtalène, sans nécessiter la manipulation des grosses quantités de liquides ou des autoclaves nécessitées par les autres techniques. Elle peut s'étendre d'ailleurs à la préparation d'autres acides et représente ainsi une méthode générale commode de passage d'un carbure aromatique à l'acide correspondant par l'intermédiaire du dérivé chlorométhylé :



Elle peut être toutefois en défaut lorsque l'azométhine obtenue n'est pas hydrolysable (cas de l'azométhine du 2-méthyl-1-naphtylacétonitrile) (voir l'article suivant).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Para-nitrosodiméthylaniline.

Notons que, contrairement à une opinion très répandue, même dans des manuels classiques comme celui d'Ullmann (8), la base libre est extrêmement stable et se conserve pendant des mois, même à l'air libre. Un échantillon vieux de 50 ans, et conservé dans un flacon en verre blanc bien bouché, a été trouvé absolument intact. Par contre, le chlorhydrate se résinifie très rapidement.

Azométhine (II) : $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$.

15 g d' α -naphtylacétonitrile et 15 g de nitrosodiméthylaniline sont dissous dans 150 cm³ d'alcool concentré : il se produit aussitôt un dégagement considérable de chaleur et un virage de la couleur au brun rouge, en même temps qu'il se sépare une huile brune. Après une nuit de repos, cette huile s'est transformée en un amas d'aiguilles qu'on cristallise deux fois dans l'alcool, où elles sont peu solubles à froid. On obtient ainsi des aiguilles rouge foncé, fondant à $135-140^\circ$ avec ramollissement et noircissement préalables. L'action prolongée des acides minéraux dilués, même à froid, provoque un dégagement de HCN.

Analyse : N = 14,04 0/0. Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$: N = 14,05 0/0.

Hydrolyse de (II).

On chauffe pendant quelques minutes à 70° environ une suspension de l'azométhine dans SO_2H_2 dilué au 1/20. Au début, tout se dissout, puis bientôt, il se précipite des cristaux jaunes de cyanure d' α -naphtoyle qu'on essore aussitôt après refroidissement. Ce produit brut est suffisamment propre pour le traitement ultérieur. Si on veut l'avoir tout à fait pur, il faut le recristalliser deux fois dans l'éther. On a alors de longues aiguilles jaunes F. 101°, dégagement d'une odeur très nette de HCN en présence d'une humidité acide.

Saponification de (III).

On chauffe 1/2 heure à reflux le cyanure précédent avec un excès de lessive de soude à 5 0/0. Quand tout est dissous, on laisse refroidir, et on acidule par ClH dilué: l'acide α -naphtolique se précipite. Après une seule cristallisation dans l'eau bouillante, il fond déjà à 162° (la littérature indique F. 160-161°).

(1) EKSTRAND, *J. prakt. Chem.*, 1888, 38, 139. — (2) A. WAHL, M. L. GÆDKOOP et E. HEEERLEIN, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 6, 533. — (3) *Organic Syntheses*, 11, p. 80 (New-York). — (4) FIESER, NEWMAN et HOLMES, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, 68, 1055. — (5) EHRLICH et SACHS, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1899, 88, 2341. — (6) BOESSNECK, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1882, 15, 8065. — (7) G. DARZENS et A. LÉVY, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, 208, 73. — (8) F. ULLMANN, *Travaux pratiques de chimie organique*, traduit par Cornubert (Dunod, Paris), p. 188.

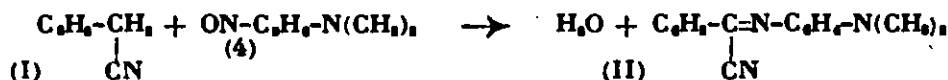
École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique).

N° 80. — Nouveaux exemples de réactions sensibles à l'empêchement dit « stérique »; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (28.242).

Les auteurs montrent sur quelques exemples significatifs que deux réactions: la condensation des arylacétonitriles avec la *p*-nitrosodiméthylaniline d'une part, et d'autre part, l'hydrolyse des azométhines ainsi obtenues au moyen des acides minéraux, sont sensibles à l'empêchement « stérique ».

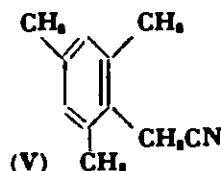
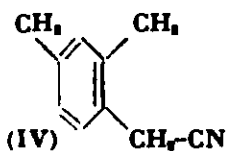
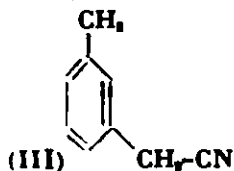
Depuis que les premiers travaux de Kehrman ont introduits en Chimie la notion d'empêchement « stérique », de très nombreux savants se sont occupés de l'étude de cet effet à travers une grande diversité de réactions (1) (estérification, saponification, hydrogénations sélectives, formation des dérivés caractéristiques des cétones, etc...). L'ensemble de ces résultats montre que dans certains cas, la présence de radicaux hydrocarbonés au voisinage d'un groupe fonctionnel peut faire disparaître totalement les propriétés de ce groupe. Dans le présent travail, et comme résultat de recherches systématiques que nous avons entreprises sur la condensation de la *p*-nitroso-diméthylaniline avec les groupements méthylènes actifs, nous montrons que ce genre de réaction dans le cas des arylacétonitriles, peut être complètement aboli s'il existe des substituants convenables au voisinage du groupe $-\text{CH}_2-$. Il ne semble pas à notre connaissance qu'on ait déjà signalé l'existence de pareilles anomalies dans ce domaine de réaction.

On sait depuis Ehrlich et Sachs (2) que le phénylacétonitrile (I) se condense avec la nitroso-diméthylaniline en présence de traces d'alcalis pour donner l'azométhine (II), réaction qui se fait avec une extrême aisance (formation instantanée, dégagement considérable de chaleur, rendements excellents).

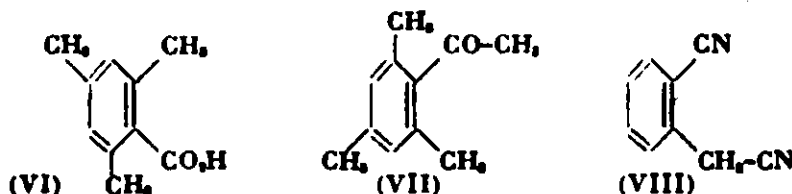


De même, nous avons montré que l' α -naphtylacétonitrile donne lieu à la même réaction, et avec autant de facilité (3). Il nous a alors paru intéressant d'étudier à ce même point de vue quelques phénylacétonitriles et naphtylacétonitriles substitués sur le noyau aromatique par des groupes méthyles, qui, comme on le sait, passent dans de nombreux cas, pour apporter beaucoup d'inertie dans les réactions. Les résultats sont les suivants:

Le 3-méthyl-phénylacétonitrile (III) réagit normalement. Le 2,4-diméthyl-phénylacétonitrile (IV) donne encore facilement une azométhine, mais la vitesse

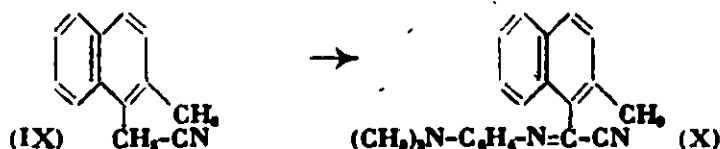


de réaction (grossièrement appréciée d'après la rapidité du virage de couleur du milieu réactionnel) est nettement plus lente. Quant au 2.4.6-triméthyl-phénylacétonitrile (V), il est rigoureusement incapable de fournir la réaction, malgré l'emploi de conditions énergiques (chauffage prolongé). Ce dernier cas est particulièrement démonstratif, en ce sens qu'il se rapproche beaucoup de l'exemple classique signalé par Kehrman, selon lequel chez les quinones, un radical méthyle en ortho diminue la réactivité du CO voisin vis-à-vis de l'hydroxylamine, deux radicaux en ortho annihilant complètement cette réaction. De même, l'inertie de (V) vis-à-vis de la nitrosodiméthylaniline est remarquablement parallèle à l'exemple non moins classique de Victor Meyer, d'après lequel l'acide mésitylène-carboxylique (VI) est impossible à éthérifier directement. Est-il encore besoin de rapprocher le cas de (V) de celui des acétophénone ortho-disubstituées telles que (VII) qui ne peuvent être transformées en oximes?

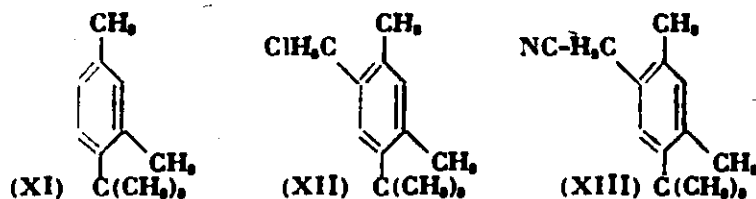


Par ailleurs, il est bien connu que dans les réactions chimiques, l'effet « stérique » produit par la présence d'un substituant peut céder le pas au facteur polaire, si le radical introduit possède un caractère électrique marqué. Conformément aux prévisions, la réaction entre la nitrosodiméthylaniline et le dinitrile homophthalique (VIII) est encore plus facile qu'avec le phénylacétonitrile, le radical -CN à proximité du méthylène actif exaltant la mobilité des hydrogènes de ce groupe.

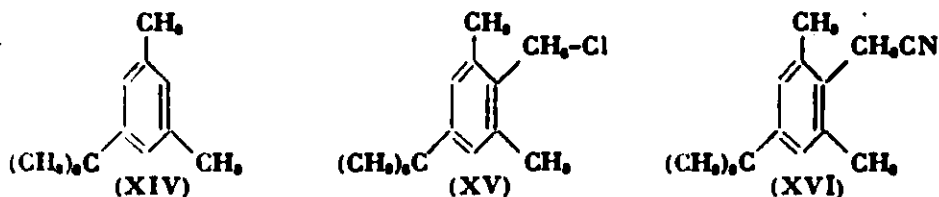
Dans certains cas, l'empêchement « stérique » semble gouverner non seulement la réaction de synthèse des azométhines, mais encore la réaction d'hydrolyse de ces azométhines une fois formées. Ainsi, nous avons constaté que le 2-méthyl-1-naphtylacétonitrile (IX) peut donner assez facilement une azométhine normale (X) avec la nitrosodiméthylaniline, mais que le produit ainsi obtenu a résisté à tous nos efforts pour l'hydrolyser en cyanure de 2-méthyl- α -naphtoyle et *p*-aminodiméthylaniline : les acides minéraux à toutes les dilutions sont restés sans action sur ce produit.



Pour conclure ce travail, indiquons une application intéressante possible des phénomènes que nous avons exposé plus haut, à la détermination de la structure de certaines catégories de combinaisons aromatiques polysubstituées. Exemple : étant donné un tertiobutyl-métaxylène, quelle est sa constitution ? Si notre carbure possède la formule (XI), sa chlorométhylation (selon l'excellente méthode de MM. Vavon, Bolle et Calin (4)) conduirait au dérivé (XII), lequel, traité par KCN, donnerait le nitrile (XIII), qui, n'ayant qu'un seul radical méthyle en ortho,



pourra se combiner à la nitrosodiméthylaniline. Par contre, si notre carbure possède la structure (XIV), sa chlorométhylation conduirait à (XV), qui, condensé avec KCN, donnerait le cyanure (XVI) qui, lui, serait visiblement incapable de



fournir une azométhine. On pourrait ainsi, dans un mélange de (XI) et (XIV), déterminer le pourcentage des deux isomères présents. L'expérience a confirmé

nos prévisions : en effet, à partir du carbure (XIV) (préparé par action du chlorure de tertibutyle sur le métaxylène en présence d'AlCl₃, dont l'effet directeur en position méta est bien connu), nous avons obtenu un cyanure (XVI) qui est rigoureusement inerte vis-à-vis de la nitrosodiméthylaniline; quant à la synthèse et aux propriétés de (XIII), il en sera parlé dans un mémoire ultérieur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation des matières premières.* — Le nitrile (III) a été préparé en faisant agir KCN sur le chlorure de métaxylène, lequel a été obtenu par action du chlore sur le métaxylène. Le nitrile (IV) a été préparé par cyanuration du dérivé chlorométhylé du métaxylène (obtenu par combinaison de l'éther chlorométhyllique avec le métaxylène selon Vavon, Bolle et Calin, *loc. cit.*). Le nitrile (V) s'obtient de la même manière à partir du mésitylène, et (XV) à partir du *m*-terbutyl-métaxylène (XIV). Le dinitrile homophtalique est synthétisé à partir du bromure de benzyle *o*-cyané. Enfin, la substance (IX) a déjà été décrite par nous-mêmes récemment (5).

2° Condensation de la nitrosodiméthylaniline.

a) avec (III):

1 g de nitrile et 1 g 5 de nitrosodiméthylaniline sont dissous dans 15 cm³ environ d'alcool à 96°, à une température d'environ 40°. On ajoute alors 1 cm³ de lessive de soude à 10 0/0 : il se produit aussitôt un virage de la couleur de la solution qui passe du vert au rouge, et bientôt, tout se prend en masse. On essore, lave à l'alcool, et cristallise dans ce solvant. On obtient des paillettes feutrées brillantes, de couleur orangée, très solubles dans l'alcool chaud, peu solubles à froid, F. 83°.

Analyse : trouvé 16,20 0/0 N ; calculé pour C₁₁H₁₁N₂ : 15,97 0/0 N,

b) avec (IV):

La même technique est employée : la réaction est nettement plus lente, comme le montre le virage de la couleur qui n'est total qu'après quelques minutes. Au bout de quelques heures, on a une prise en masse. Après cristallisation dans l'alcool, on a des aiguilles feutrées de couleur orangée, se ramollissant vers 114° et fondant vers 118°. Le rendement est de 90 0/0.

Analyse : trouvé 15,22 0/0 N ; calculé pour C₁₁H₁₁N₂ : 15,16 0/0 N.

c) avec (V):

La réaction n'a pas lieu, non seulement vers 40°, mais même après plusieurs heures de chauffage. On n'isole de la solution que des produits de décomposition de la nitrosodiméthylaniline (*p*-diméthylaminophénol).

d) avec (XVI):

Les résultats sont également négatifs, quelle que soit la durée du chauffage. La description de (XVI) sera faite ultérieurement.

e) avec (VIII):

2 g de nitrile et 2,3 g de nitroso sont dissous dans 25 cm³ d'alcool. Par addition de 1 cm³ de lessive de soude à 10 0/0, on obtient un virage immédiat de la couleur de la solution au rouge (même à température ordinaire) et prise en masse. On essore les cristaux formés, les lave à l'alcool où ils sont très peu solubles, et les recristallise dans ce solvant. On a des aiguilles feutrées rouge orangé foncé, solubles dans SO₂H₂ en rouge. F. 163°; rendement théorique.

Analyse : trouvé 20,74 0/0 N ; calculé pour C₁₁H₁₁N₂ : 20,43 0/0 N.

Nous avons essayé de préparer le cyanure de benzoyle orthocyané, actuellement encore inconnu, et qui n'est autre chose que le dinitrile phtalonique. Mais l'expérience montre que l'azométhine se dissout bien dans l'acide sulfurique dilué, à chaud, mais qu'on ne peut ensuite extraire de la solution que de l'acide phtalique, caractérisé par son point de fusion (230°) et l'épreuve de la fluorescéine. Le dinitrile phtalonique semble donc ne pouvoir exister en présence des acides minéraux étendus.

f) avec (IX):

On dissout dans l'alcool des quantités équimoléculaires de nitrile et de nitroso, et on additionne la solution d'une goutte de lessive de soude concentrée. Après

refroidissement, on essore le précipité formé et on le recristallise plusieurs fois dans l'alcool où il est très peu soluble. On obtient de petits cristaux ressemblant à ceux du bichromate de potasse; F. 244°.

Analyse : trouvé 13,62 0/0 N; calculé pour $C_{11}H_{11}N$: 13,42 0/0 N.

Cet azométhine, traité par l'acide sulfurique dilué bouillant, a résisté à ce traitement. De même, l'acide chlorhydrique pur le dissout sans l'hydrolyser, contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'azométhine de l' α -naphtylacétonitrile. On observe seulement au bout de quelques minutes l'apparition d'un précipité jaune d'un chlorhydrate qui régénère l'azométhine par lavage à l'eau.

(1) VAVON, « Empêchement stérique », dans *Traité de chimie organique*, de Grignard, tome 2. — (2) EHRLICH et SACHS, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1899, 32, 2341. — (3) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.* — (4) VAVON, BOLLE et CALIN, *Bull. Soc. chim.* (5), 1939, 6, 1032. — (5) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 214, 000.

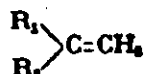
École Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de chimie organique).

N° 81. — Sur la préparation de l'éthyl-2-butène-1; par J. COLONGE (7.3.42).

Deux procédés ont été expérimentés pour obtenir le diéthyléthylène asymétrique : la pyrolyse de l'ester acétique de l'éthyl-2 butanol-1 et la distillation de l'éthyl-3 pentanol-3-olique, en présence d'iode comme catalyseur de déshydratation. Seul, le premier procédé a conduit à l'hydrocarbure pur.

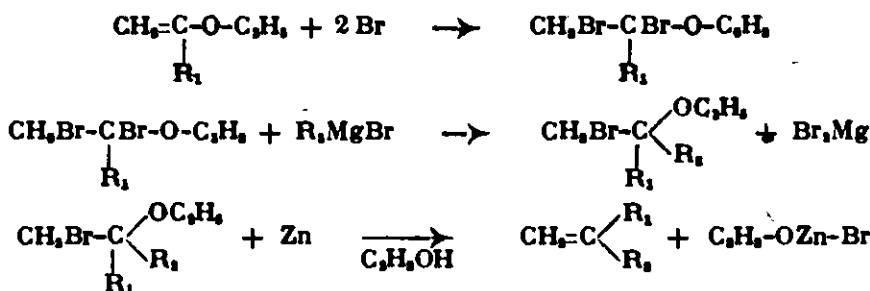
Introduction.

Les procédés permettant d'obtenir des hydrocarbures éthyléniques dont la position de la double liaison soit fixée avec certitude, sont assez peu nombreux; ceci est plus spécialement vrai quand il s'agit des dialcoyléthylènes asymétriques :



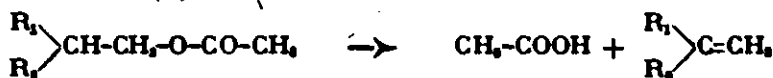
Pour préparer de tels composés, on ne peut guère citer que les procédés suivants :

1° Action des composés organomagnésiens mixtes sur les éthers-oxydes dibromés, indiquée par Schmitt et Boord (1), méthode laborieuse que l'on peut résumer par les équations suivantes :

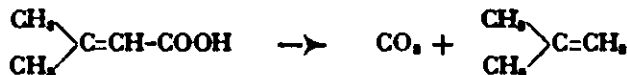


Les auteurs précédents ont ainsi préparé le méthyl-2 pentène-1, l'éthyl-2 butène-1 et le diméthyl-2.3 butène-1;

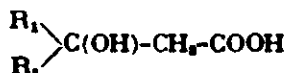
2° Pyrolyse des esters acétiques par extension de la méthode préconisée par Whitmore et Rothrock (2) :



3° On pourrait ajouter la décarboxylation des acides α -éthyléniques qui, à notre connaissance, n'a guère été appliquée en série aliphatique qu'à l'acide β -diméthylacrylique :



Nous avons pensé que ce dernier procédé pourrait être combiné à la déshydratation catalytique, si l'on s'adressait aux acides β -alcools du type :



dont les esters sont facilement obtenus à partir des cétones et des halogénoacétates d'éthyle, selon le procédé de Reformatsky.

Le diéthyléthylène asymétrique ou éthyl-2 butène-1 a déjà été obtenu par Kon (3) par pyrolyse de l'acide β -diéthylglutarique, mais ce n'est là qu'un mode de formation, et par Schmitt et Boord (*loc. cit.*).

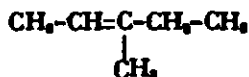
Nous avons, personnellement, emprunté les deux voies suivantes :

1° Pyrolyse de l'acétate de l'éthyl-2 butanol-1 par application du procédé de Whitmore et Rothrock (*loc. cit.*) que Wibaut et Van Pelt (4) ont développé;

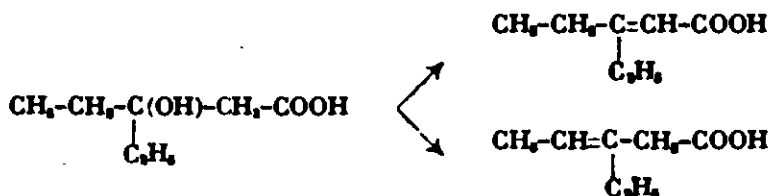
2° Déshydratation et décarboxylation de l'éthyl-3 pentanol-3 oïque.

La première méthode, seule, nous a donné l'hydrocarbure pur cherché; en effet, en ozonolysant les produits obtenus, et en dosant colorimétriquement le formaldéhyde résultant de l'hydrolyse des ozonides, selon les indications de Dœuvre (5), nous avons constaté que l'hydrocarbure préparé à partir de l'ester acétique, contenait 90 0/0 au moins de forme méthylénique, alors que celui obtenu à partir de l'hydroxyacide n'en renfermait que 30 0/0.

Il est probable que ce dernier contient un isomère, le méthyl-3 pentène-2 :

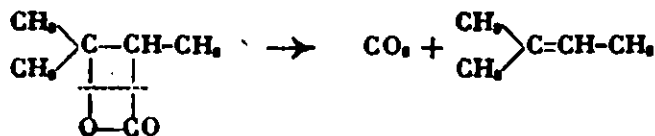


présence confirmée par l'élévation du point d'ébullition, et qui peut s'expliquer de la façon suivante : la déshydratation de l'hydroxyacide, opération qui précède la décarboxylation, doit dans toute se faire avec production d'acides α - et β -éthyléniques :

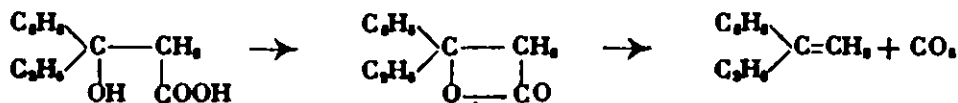


mais il y a décarboxylation avec formation des deux hydrocarbures isomères.

On peut encore admettre que la β -lactone est le corps intermédiaire, car Sal-kowski (6), en pyrolysant la β -butyrolactone, la diméthyl β -butyrolactone et l'éthyl β -butyrolactone, obtient du propène, du triméthyléthylène et du pentène-2 :



l'hydroxyacide donnerait donc une β -lactone qui se décarboxylerait :



Cette dernière hypothèse est peu probable, car elle n'explique pas la formation d'un alcène autre que l'éthyl-2 butène-1.

. . .

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Ethyl-2 butanol-1 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. — La réduction du diéthylacétate d'éthyle par le sodium et l'alcool a déjà été expérimentée par Sutter (7). On fait tomber en 20 minutes le mélange de 82 g de diéthylacétate d'éthyle et de 400 cm³ d'alcool éthylique à 99°,5, sur 69 g de sodium en gros morceaux; on chauffe ensuite au bain d'huile à 145° pendant 2 heures. La masse réactionnelle froide est traitée par 250 cm³ d'eau; 440 cm³ d'alcool sont ensuite chassés, et le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. L'éthyl-2 butanol-1 entraîné, est séché et rectifié. On en obtient 37 g bouillant entre 145 et 147°, soit un rendement de 63 0/0 de la théorie. En outre, on récupère dans les eaux-mères 15 g d'acide diéthylacétique.

Les constantes de ce composé non encore données sont : $E_{\text{m}} = 147^\circ$; $d_4^{17} = 0,835$; $n_D^{17} = 1,4234$ R. M. observé 31,13; calculé 31,43.

Acétate de l'éthyl-2 butanol-1, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. — Ce composé a déjà été préparé par Fourneau et Matti (8). On chauffe à reflux pendant 3 h. 30 le mélange de 113 g d'alcool précédent, 226 g d'anhydride acétique et 2 gouttes d'acide sulfurique;

après traitement par 800 cm³ d'eau, on décante, on lave avec une solution de carbonate de sodium, et l'on rectifie; on obtient 126 g d'ester bouillant entre 159° et 162° (rendt 80 0/0 de la théorie).

Les constantes non données jusqu'ici sont les suivantes : $E_{700} = 161^\circ$; $d_4^{17} = 0,884$; $n_D^{17} = 1,4119$ R. M. observé, 40,52; calculé, 40,80.

Pyrolyse de l'acétate d'éthyl-2-butanol-1. — Les vapeurs de cet ester sont dirigées dans un tube en verre pyrex de 30 mm de diamètre, comportant une longueur de 40 cm remplie de coton de verre, et chauffée dans un four électrique. Un thermomètre en quartz est placé entre ce tube et la paroi du four. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un débit horaire d'ester de 18 g et pour une température de 510°. Le distillat est formé de deux couches, la couche inférieure contient de l'eau et de l'acide acétique; la couche supérieure est neutralisée, séchée et rectifiée.

A partir de 100 g d'ester, on recueille finalement 31 g d'hydrocarbure bouillant entre 64° et 65°, soit un rendement de 53 0/0 de la théorie.

Ethyl-2-pentène-1, C_6H_{12} . Liquide mobile, d'odeur forte. $E_{700} = 64^\circ,5-65^\circ$; $d_4^{16} \times 0,688$; $n_D^{16} = 1,3948$ R. M. observé, 29,25; calculé, 29,44.

Le dosage du groupement méthylénique montre 90 0/0 de CH_2 terminal. La constitution n'est donc pas douteuse.

Ethyl-3-pentanol-3-olate d'éthyle, $C_8H_{18}O_2$. — Quand on veut pratiquer la réaction de Reformatsky entre la diéthylcétone et le chloracétate d'éthyle, en présence de zinc, la condensation ne se fait que très lentement (trois mois d'après Reformatsky lui-même); par contre, en présence de magnésium elle est brutale.

Divers auteurs ont plus ou moins modifié la technique : Niewland et Daly (9) opèrent en solution benzénique, et avec le mélange de zinc et de cuivre; Kon et Nargund (10) utilisent la poudre de magnésium activée par des traces d'iode et en solution benzénique; Natelson et Gottfried (11) préconisent le zinc en feuilles, décapé à la toile émeri, en milieu benzéno-toluénique, et avec le bromoacétate d'éthyle.

Nous avons constaté que la poudre de magnésium, activée par le chlorure mercurique, en présence de benzène, permettait de conduire la réaction de Reformatsky, entre la diéthylcétone et le chloracétate d'éthyle, comme une réaction de Grignard.

L'activation du magnésium par le chlorure mercurique, lorsqu'on utilise le chloracétate d'éthyle, semble avoir été préconisée tout d'abord par Hammel (12).

Mode opératoire. — Dans un ballon de 2 litres muni d'un agitateur mécanique, d'une boule à brome et d'un bon réfrigérant ascendant, on place 22 g de poudre de magnésium (tamis 120), 100 cm³ de benzène, 1 g de chlorure mercurique et 20 cm³ d'un mélange de 86 g de diéthylcétone et de 110 g de chloracétate d'éthyle. On chauffe pour faire débiter la réaction; ceci fait, on refroidit extérieurement pour modérer l'ébullition, et l'on fait tomber en 45 minutes environ le reste du mélange réactionnel, additionné de 200 cm³ de benzène, de telle sorte qu'il y ait toujours une vive ébullition. Quand celle-ci s'arrête on chauffe pendant 30 minutes. Après refroidissement, on traite par 200 cm³ d'eau, 250 g de glace et 35 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Après les diverses opérations classiques, on rectifie sous 15 mm ce qui donne 110 g de produit bouillant entre 97° et 102°, soit un rendement de 70 0/0 de la théorie, à partir du chloracétate d'éthyle.

Liquide incolore, d'odeur orangée : $E_{700} = 102^\circ-103^\circ$; $d_4^{17} = 0,971$; $n_D^{17} = 1,4336$

Ethyl-3-pentanol-3-olique $C_8H_{18}O_2$. — La saponification de l'ester précédent est aisée; en agitant 174 g d'ester avec 250 cm³ d'eau et 120 cm³ de lessive de soude à 30 0/0 pendant 1 heure 1/2, à la température ordinaire, on obtient une dissolution totale, indice d'une saponification complète.

On acidifie, rassemble l'acide-alcool par l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther sous vide. Le résidu est placé dans le vide sulfurique pendant plusieurs jours.

On obtient ainsi 130 g d'une masse cristalline, légèrement colorée en jaune. Les constantes de cet hydroxy-acide sont :

$E_{700} = 148^\circ-149^\circ$; $F = 38^\circ-39^\circ$. Ce point de fusion a déjà été indiqué par Schirokow (13).

Décomposition de l'éthyl-3-pentanol-3-olique. — On place 146 g d'acide précédent et 5 dg d'iode (1) dans un ballon muni d'une colonne Vigreux et d'un bon réfrigérant descendant. On distille lentement, il ne passe d'abord que de l'eau, le thermomètre oscillant entre 97° et 100°; puis le départ de gaz carbonique se produit et la distillation de l'hydrocarbure s'effectue entre 65° et 80°. Il reste dans le ballon 15 g de produit indistillable.

(1) Nous utilisons donc une méthode de déshydratation catalytique des composés alcooliques simples ou complexes, indiquée par Hibbert (14).

Le distillat traité convenablement donne 40 g d'hydrocarbure bouillant entre 66° et 68°, soit un rendement de 48 0/0 de la théorie. Le produit ainsi préparé a les constantes suivantes : $E_{D_{20}} = 66^{\circ}\text{--}68^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,692$; $n_D^{20} = 1,3973$. R. M. observé, 29,25; calculé, 29,44.

Par ozonolyse on ne trouve que 30 0/0 de groupement méthylène terminal.

(1) SCHMITT et BOORD, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1931, **53**, 2427. — (2) WHITMORE et ROTH-ROCK, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1933, **55**, 1106. — (3) KON, *Chem. Soc.*, 1921, 119, 821. — (4) WILBAUT et VAN PBLT, *Rec. trav. Ch. P. B.*, 1938, **57**, 1055. — (5) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 612. — (6) SALKOWSKI, *J. prakt. Chem.*, 1923, 103, 264. — (7) SUTTER, *Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1269. — (8) FOURNEAU et MATTI, *Journ. Pharm. Chim.*, 1931, **14**, 513. — (9) NIEWLAND et DALY, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1931, **53**, 1842. — (10) KON et NARGUND, *Chem. Soc.*, 1932, 2451. — (11) NATELSON et GOTTFRIED, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1939, **61**, 970. — (12) HAMMEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 394. — (13) SCHIROKOW, *J. prakt. Chem.*, 1881, **23**, 201. — (14) HIBBERT, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1915, **37**, 1755.

N° 82. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie « Carcharodon-Carcharias »; par Pierre BAUDART (2.4.42).

Le clupanodonate de méthyle soumis à une oxydation permanganique a révélé dans sa molécule la présence des groupements $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} =$, $= \text{CHCH}_2\text{CH} =$, $= \text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$ (3 groupes) et $\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Par oxydation de deux produits, l'un constitué par du clupanodonate de méthyle hydrogéné aux 2/5, l'autre par le même corps hydrogéné aux 4/5, les groupements $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$ et $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH} =$ ont pu être mis en évidence de façon certaine, ce qui indiquerait pour la molécule d'acide clupanodonique la constitution :



I. Séparation de l'acide clupanodonique $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$.

Dans un précédent travail sur la composition des acides gras insolubles de l'huile de foie de « Carcharodon Carcharias » nous avons montré que ces acides contenaient 2,2 0/0 d'acide clupanodonique. Ici, nous avons procédé à son isolement, à l'état à peu près pur, en vue d'une étude ultérieure de sa constitution chimique.

Jusqu'à présent, l'acide clupanodonique étudié par différents auteurs était extrait de l'huile de sardines du Japon, qui constitue sa source la plus abondante. Il nous a paru intéressant de savoir si l'acide extrait des huiles de foies de sélaciens, en l'occurrence, le « Carcharodon Carcharias » avait une constitution chimique analogue.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4 k d'acides gras insolubles d'huile de foie de « Carcharodon Carcharias » en 8 fractions de 500 g, ont été dissous dans 4 fois leur poids de méthanol à 85 0/0 et maintenus 48 heures environ entre 0° et 5°, abandonnant ainsi la majeure partie de leurs acides concrets.

Après filtration, le méthanol du filtrat a été chassé par distillation. L'ensemble des acides fluides ainsi obtenus (3.350 g) avait un indice de neutralisation de 189,7 et un indice d'iode (+) de 148,5. Ces acides, en 8 fractions également, ont été traités par la méthode de Toyama et Tsuchiya de précipitation des savons de sodium dans l'acétone (1) afin d'isoler les acides gras fortement insaturés. Les savons solubles dans l'acétone ont ainsi fourni au total 350 g d'acides ayant un indice de neutralisation de 169,2 et un indice d'iode de 282.

Ces acides, après transformation en esters méthyliques, ont été fractionnés par distillation sous 0,4-0,6 mm Hg.

Fraction	Ebullition sur 0,4-0,6 mm	Poids de la fraction en g	Indice de saponification	Indice d'iode
1	< 188°	112	190,3	161,5
2	188-195°	43	178,5	233,0
3	195-200°	98	166,0	329,0
4	200-212°	57	158,2	371,0
5	> 212°	25	152,1	370,0
Résidu	Différence			

Les fractions 3 et 4 ont été jointes, saponifiées, et les acides gras libérés ont été neutralisés exactement par une solution 2 x N de soude dans l'alcool à 50 0/0. 600 cm³ d'acétone ont alors été ajoutés lentement, en agitant constamment. Le

(1) TOYAMA et TSUCHIYA, *Chem. Unlschau*, 1925, **33**, 204.

(*) Sauf indications spéciales, les indices d'iode ont été déterminés par la méthode de Wijs.

premier précipité de savons insolubles ainsi formé, a été séparé par filtration. 1.000 cm³ d'acétone, ajoutés au filtrat ont produit un deuxième précipité de savon insolubles.

Acides du premier précipité	52 g	IN = 178,2	IJ = 315
Acides du deuxième précipité	67 g	IN = 169,0	IJ = 376
Acides des savons solubles.....	28 g	IN = 158,	IJ = 397

Les acides gras des savons solubles ont été neutralisés par la même liqueur de soude que précédemment, puis traités par 800 cm³ d'acétone, donnant :

Acides des savons insolubles	13 g	IN = 168,2	IJ = 381
Acides des savons solubles.....	9 g	IN = 146,5	IJ = 410

Les acides gras des savons insolubles, joints à ceux du deuxième précipité de l'avant-dernier fractionnement ont été transformés en esters matnylliques et fractionnés par distillation sous 0,4-0,6 mm.

1 ^{re} fraction < 198°	7,3 g	IS = 165,2	IJ = 332
2 ^o fraction 198-204°	5,8 g	IS = 163,2	IJ = 368
3 ^o fraction 204-208°	9,5 g	IS = 159,0	IJ = 376

Les acides gras extraits de la 2^o fraction après saponification et acidification, ont été neutralisés exactement par une liqueur de soude identique à celle des cas précédents, puis 200 cm³ d'acétone ont été ajoutés, produisant un premier précipité. Le filtrat traité par 2.000 cm³ d'acétone a donné un deuxième précipité qui a également été séparé.

Acides du premier précipité	6,8 g	IN = 170,1	IJ = 390,1
Acides du deuxième précipité	36 g	IN = 162,2	IJ = 383
Acides des savons solubles.....	8 g	IN = 159,5	IJ = 382

Les acides du deuxième précipité ont été transformés en esters méthylliques, et ces derniers fractionnés par distillation sous 0,4-0,6 mm.

1 ^{re} fraction < 197°	4,4 g	IS = 162,8	IJ = 368
2 ^o fraction 197-199°	2,4 g	IS = 162,5	IJ = 368
3 ^o fraction 199-203°	8,5 g	IS = 162,0	IJ = 367

La 2^o fraction peut être considérée comme étant du clupanodonte de méthyle pur (valeurs théoriques : indice de saponification 162,6, indice d'iode 370). Les autres caractéristiques de cette fraction sont les suivantes :

Indice d'iode (Rosenmund Kuhnhen) = 354; $d_4^{18} = 0,923$ $N_D^{15} = 1,4860$. R.M. = 109,0 (calculée pour le clupanodonte de méthyle $C_{22}H_{42}O_2 = 107,7$). Indice d'iode rhodanométrique : 209. Bromures insolubles dans l'éther (acides gras) 157 0/0. Teneur en brome du bromure insoluble 69,2 0/0 (calculée pour le décabromure : 70,88 0/0).

II. Constitution de l'acide clupanodonique.

Malgré de nombreux travaux, la constitution de l'acide clupanodonique ne peut être énoncée de façon certaine.

Tsujimoto (1) en 1928 a effectué l'ozonisation du clupanodonte d'amyle, mettant ainsi en évidence la présence des groupements $CH_2CH_2CH =$, $= CHCH_2CH =$, $= CH(CH_2)_nCOOH$ et $= CH(CH_2)_nCH =$. Ce dernier, au nombre de trois dans la molécule. Mais, il n'a pu que formuler des hypothèses quant à leurs positions respectives.

Inoue et Sahashi (2) reprenant la question, en opérant cette fois par oxydation permanganique, ont admis la formation d'acides butyrique, pimélique, malonique et succinique (2 molécules). Afin de savoir dans quel ordre ces constituants se rapportent à la molécule d'acide clupanodonique primitive, se basant sur le fait que l'hydrogène se fixe de préférence sur les doubles liaisons éloignées du groupement carboxyle, ils effectuent une hydrogénation partielle, puis séparent les différents polybromures formés, les débroment. Par oxydation des produits ayant fourni, un hexabromure, un tétrabromure, un dibromure, ils obtiennent respectivement des acides undécanolique, pentadécanolique et stéarique, ce qui suggère la formule suivante possédant une liaison acétylénique :



Plus récemment, Toyama et Tsuchiya (3) par ozonisation du clupanodonte d'amyle, retrouvent les mêmes constituants que Tsujimoto. Afin d'en déterminer les positions, ils ozonisent les dérivés partiellement bromés, ayant montré par des travaux antérieurs (4) que le brome se fixe sélectivement aux doubles liaisons

les plus-éloignées du groupe carboxyle. Ils établissent ainsi la formule à 5 doubles liaisons :



Plus tard (5) par oxydation permanganique du clupanodonte de méthyle dans l'acétone ou du clupanodonte de potassium en solution aqueuse, ils retrouvent toujours les mêmes groupements dans la molécule, sans entrevoir la constitution de Inoue et Sahashi.

Plus récemment, Takano (6) hydrogène partiellement du clupanodonte de méthyle jusqu'à ce que les acides gras ne donnent plus de bromures insolubles dans l'éther, puis, il isole la fraction de ces produits partiellement hydrogénés, donnant un tétrarhodanate. Par ozonisation de cette fraction, il met en évidence trois isomères qui conduisent pour la constitution de l'acide clupanodonique primitif aux formules suivantes :



La formule (a) est identique à celle de Toyama et Tsuchiya. Takano suggère que la formule (b) proviendrait d'une migration de la double liaison intéressée, au cours de l'hydrogénation.

Cependant, Inoue et Kato (7), maintiennent la formule déjà énoncée par Inoue et Sahashi, s'appuyant sur différentes considérations propres aux triples liaisons acétyléniques.

Dans le présent travail, nous avons effectué l'oxydation permanganique du clupanodonte de méthyle, puis de différents produits partiellement hydrogénés, bruts en écartant systématiquement toute réaction susceptible d'amener des isomérisations (débromuration par exemple). Il est à remarquer que Inoue et Sahashi ainsi que Takano ont opéré sur des produits issus de débromurations.

Pour des raisons identiques, les hydrogénations ont été effectuées à la température normale, alors que Takano opérait à 180°-200°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Oxydation du clupanodonte de méthyle.

5 g de clupanodonte de méthyle précédemment préparé ont été dissous dans 100 cm³ d'acétone, et oxydés de la manière suivante par 75 g au total de permanganate de potassium finement pulvérisé : 10 g environ de permanganate ont été ajoutés à la solution acétonique froide, pendant 2 heures, en agitant constamment. Puis, lorsque tout dégagement de chaleur eut cessé, le ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux a été chauffé au bain-marie, et son contenu maintenu à une ébullition douce : 30 g de permanganate ont alors été ajoutés par petites portions, en l'espace de 3 heures, puis l'ébullition a été maintenue 5 heures. Après repos de 12 heures environ, l'ébullition a été reprise, et le permanganate restant ajouté en 5 heures ; l'ébullition a été maintenue 5 heures encore.

Après avoir chassé l'acétone par distillation, le contenu du ballon a été repris par 250 cm³ d'eau, puis traité par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration et disparition totale des particules solides d'oxydes de manganèse.

Une fraction huileuse, surnageante (A) s'est formée et a été séparée par décantation.

La solution aqueuse (B) a été extraite une vingtaine de fois, avec chaque fois 100 cm³ d'éther environ.

Solution étherée (C). — L'éther de cette dernière solution (C) a été chassé par distillation à travers une colonne de Vigreux, jusqu'à obtention d'un résidu de 50 cm³ environ. Ce résidu a été agité avec 5 cm³ d'une solution de permanganate de potasse à 5 0/0, puis le tout filtré sur un filtre imbibé d'éther. Le filtrat, soigneusement séché sur du sulfate de soude anhydre a été concentré à 10 cm³ environ (toujours par distillation à travers un tube de Vigreux). Ce résidu repris par 200 cm³ d'éther de pétrole léger (point d'ébullition < 60°) a abandonné une fraction insoluble (C₁) formée par un solide cristallin et un liquide rougeâtre et épais. La fraction soluble dans l'éther de pétrole a été concentrée jusqu'à 10 cm³ environ par distillation à travers un tube de Vigreux.

Ce résidu, introduit dans un petit ballon à distiller a été fractionné par distillation.

1 ^{re} fraction < 90°	7,2 g	réaction acide
2 ^e fraction 90°-130°	0,6 g	indice de neutralité = 628
3 ^e fraction 130°-150°	0,35 g	indice de neutralité = 771

Au delà de 150°, pratiquement aucun distillat n'a pu être obtenu et le résidu, un liquide brun foncé et épais, paraissait formé par des produits imparfaitement oxydés.

La solution de la 2^e fraction (après qu'elle eut servi à déterminer son indice de neutralisation) a été concentrée à 20 cm³ environ, filtrée et traitée par 1,5 g de bromure de *p*-bromophénacyle, pendant 1 heure, sous réfrigérant à reflux. La solution reprise par une grande quantité d'eau, puis filtrée, a fourni des cristaux qui après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 70 0/0 avaient un point de fusion de 84°-84°,5. Par mélange avec des cristaux d'acétate de *p*-bromophénacyle pur le point de fusion ne subissait aucune dépression. La fraction (2) paraît donc constituée par de l'acide acétique, souillé par une assez grande quantité d'éther de pétrole. On peut admettre que cet acide provient de la décomposition de l'acide malonique suivant la réaction :



l'acide malonique, intermédiairement formé, provenant du groupement $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$

La fraction (3) paraît contenir une forte proportion d'acide propionique (indice de neutralisation : 757). Cette fraction traitée comme (2) par 1,1 g de bromure de *p*-bromophénacyle, a fourni des cristaux fondant à 62°-63° et ne donnant aucun abaissement du point de fusion, par mélange avec un échantillon de propionate de *p*-bromophénacyle pur. On a donc l'indication de la présence du groupement $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$

Fraction insoluble dans l'eau (A). — Cette fraction a été dissoute dans 50 cm³ d'éther et agitée avec 20 cm³ de solution de potasse à 10 0/0; la solution aqueuse a été acidifiée et extraite de l'éther. On a ainsi abandonné dans la première solution étherée des substances neutres formées au cours de l'oxydation. L'éther de la deuxième solution étherée, chassé par distillation a abandonné un résidu ayant : poids 0,5 g, indice de neutralisation 417, indice de saponification 830 (calculé pour le succinate acide de méthyle : IN = 424, IS = 850). La solution ayant servi à la prise de l'indice de saponification a été concentrée à 5 cm³ environ, acidifiée à l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et extraite avec 25 cm³ d'acétate d'éthyle bouillant. Cette dernière solution, par concentration et refroidissement a donné des cristaux fondant à 178°-179° (acide succinique : 182°-183°). On a donc la présence du groupement $=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Solution aqueuse (B). — Cette solution a été traitée jusqu'à alcalinité par une solution de potasse à 10 0/0, les précipités d'hydrates de manganèse ont été éliminés par filtration. Le filtrat, concentré jusqu'à commencement de cristallisation, a été traité par 500 cm³ d'alcool à 95 0/0. La majeure partie des sels minéraux de potassium ainsi rendue insoluble a été séparée par filtration. Le filtrat a été évaporé à sec, puis le résidu extrait 3 fois avec chaque fois 200 cm³ d'alcool à 95 0/0 bouillant. La solution alcoolique, acidifiée à l'acide chlorhydrique a été évaporée à sec par distillation de l'alcool, puis le résidu a été extrait avec 100 cm³ environ d'acétate d'éthyle bouillant. Par cristallisation, cette dernière solution a abandonné des cristaux (1,8 g) fondant à 181°-182° et d'indice de neutralisation 947 (calculé pour l'acide succinique IN = 950, PF = 182-183).

Après concentration complète de la solution mère d'acétate d'éthyle, un liquide épais et noirâtre a été obtenu, constitué sans doute par des produits ayant échappé à une oxydation complète.

Résidu (C₁) insoluble dans l'éther de pétrole. — Ce résidu a été repris et lavé rapidement par de l'éther sulfurique froid, ce dernier entraînant ainsi une grande partie des substances fluides, constituées vraisemblablement par des produits incomplètement oxydés. Les cristaux restants, recristallisés dans l'acétate d'éthyle ont fourni 1,2 g de produit cristallisé ayant un indice de neutralisation de 944 et un point de fusion de 180-181, identifiable avec l'acide succinique.

La quantité d'acide succinique fourni par 5 g de clupanodonte de méthyle serait théoriquement de 5,15 g pour 3 groupements $=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{}$ et de 3,4 g pour 2 groupements. D'après les quantités d'acide succinique précédemment trouvées (3,0 g) il est logique d'admettre la présence de 3 groupements. On a donc dans la molécule d'acide clupanodonique les radicaux :



B. — Préparation et oxydation d'un premier produit issu du clupanodonte de méthyle partiellement hydrogéné.

Le catalyseur utilisé pour les hydrogénations suivantes était du nickel obtenu par réduction du carbonate technique à 300°, pendant 10 heures dans un courant lent d'hydrogène. Schmidt (8) a montré qu'un tel catalyseur possède une excellente activité.

L'appareil à hydrogénation était constitué par un flacon à large col, bouché hermétiquement; le bouchon laissant passer un tube adducteur en relation avec un gazomètre à hydrogène pur et un agitateur muni d'une turbine à larges pales. L'étanchéité à la partie du bouchon traversée par l'agitateur était assurée grâce à un joint à mercure parfaitement centré. La tige de l'agitateur fixée directement sur l'arbre d'un petit moteur électrique par un joint souple permettait une grande vitesse de rotation, de l'ordre de 1.000 tours-minute. Ce dispositif très simple rendait possible à chaque instant la lecture du volume d'hydrogène absorbé.

Préparation d'un dérivé hydrogéné aux 2/5. — 10 g de clupanodolate de méthyle ont été dissous dans 100 cm³ de méthanol absolu, puis 5 g de catalyseur fraîchement réduit ont été ajoutés. L'air contenu dans l'atmosphère du ballon ayant été remplacé par de l'hydrogène, l'agitation a été mise en train et poursuivie jusqu'à absorption de 11.300 d'hydrogène, ce qui correspond à une hydrogénation des 2/5 de la saturation totale (durée 6 heures 30 environ). Après filtration et élimination du méthanol par distillation, le produit obtenu avait un indice d'iode de 221.

Ce produit a été dissous dans 150 cm³ d'acétone et oxydé par 90 g de permanganate de potassium; le processus de l'oxydation étant exactement semblable à celui du cas précédent.

L'acétone a été chassée par distillation, 300 cm³ d'eau ajoutés au résidu, et cette dernière solution traitée par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration totale.

La solution a été extraite une vingtaine de fois avec chaque fois 50 cm³ environ d'éther sulfurique. Ont ainsi été obtenus une solution aqueuse (A) et une solution étherée (B).

Solution étherée (B). — L'éther de (B) a été chassé par distillation à travers une colonne de Vigreux, jusqu'à ce que le résidu atteigne un volume de 50 cm³ environ. Ce résidu a été agité avec 5 cm³ de permanganate de potasse à 5 0/0, puis filtré sur un filtre imbibé d'éther. Le filtrat a été séché soigneusement sur du sulfate de soude anhydre puis concentré jusqu'à 10 cm³ environ par distillation à travers un tube Vigreux.

Le résidu a été saponifié, puis après acidification à l'acide chlorhydrique, les acides gras ont été extraits en 10 fois, utilisant 500 cm³ d'éther de pétrole léger au total. Ont ainsi été obtenus : une solution aqueuse (C), une solution dans l'éther de pétrole (D), un résidu insoluble dans l'éther de pétrole (E).

Solution dans l'éther de pétrole (D). — L'éther de pétrole a été chassé par distillation à travers une colonne de Vigreux jusqu'à obtention d'un résidu de 10 cm³ environ.

Ce résidu a été introduit dans un petit ballon à distiller et fractionné, donnant :

Fraction 1	< 100°	3,2 g	réaction acide
Fraction 2	100-180°	0,8 g	indice de neutralisation : 818

La distillation a alors été continuée sous une pression réduite de 20 mm de Hg.

Fraction 3	117-122°	1,7 g	indice de neutralisation : 445
Fraction 4	122-128°	0,4 g	indice de neutralisation : 380
Fraction 5	128-136°	1,0 g	indice de neutralisation : 319

Au delà de 150°, pratiquement aucun distillat ne passe et le résidu tend à se décomposer.

Les fractions 1 et 2 paraissent contenir de l'éther de pétrole et des acides acétique et propionique.

La fraction 3 a été exactement neutralisée par une liqueur alcoolique de soude, concentrée à 5 cm³ environ et traitée par un très léger excès de solution de chlorure de baryum. Le précipité de savons de baryum a été séparé par filtration, puis recristallisé dans l'alcool à 95 0/0. Le produit ainsi obtenu, après dessiccation avait une teneur en baryum de 35,5 0/0 (calculé pour l'heptanoate de baryum : Ba 0/0 = 34,7, pour le caproate de baryum : Ba 0/0 = 37,4 0/0). Après trois nouvelles cristallisations dans l'alcool, le produit contenait 35,0 0/0 de baryum.

Les différents précipités et solutions mères précédents, ont été acidifiés et les acides gras extraits à l'éther. Après avoir chassé ce dernier par distillation, le résidu a été exactement neutralisé par une liqueur hydroalcoolique de soude, puis le tout porté à 2 heures à l'ébullition au bain-marie avec une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle. Les cristaux obtenus après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 90 0/0 fondaient à 70°, 5-71°, sans donner de variation du point de fusion par mélange avec un échantillon pur d'heptanoate de *p*-bromophénacyle. Il apparaît donc clairement que l'on se trouve en présence d'acide heptanoïque, indiquant la présence du groupement CH₂(CH₂)₄CH = dans le produit partiellement hydrogéné. Cependant, si l'on considère la teneur en baryum des savons formés, il se pourrait qu'une très faible quantité d'acide caproïque soit présente, celui-ci indiquant le groupe CH₂(CH₂)₃CH =.

La fraction 5 a été traitée exactement comme la fraction 3. Les savons de baryum

après cristallisation dans l'alcool ont donné une teneur de 28,3 0/0 de baryum (calculé pour le caprate 28,6 0/0 de Ba). L'éther *p*-bromophénacyle préparé comme précédemment fondait à 66° sans abaissement du point de fusion par mélange avec du caprate de *p*-bromophénacyle pur. On a donc la présence du groupement $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH} =$ dans le produit partiellement hydrogéné.

Fraction (E) insoluble dans l'éther de pétrole. — Cette fraction était formée par un solide cristallin et un liquide brun épais. Il a été impossible d'en isoler un produit déterminé. On doit se trouver en présence d'un certain nombre de diacides et de produits incomplètement oxydés.

Solution aqueuse (C). — Elle a été évaporée à sec et extraite avec 20 cm³ d'acétate d'éthyle bouillant. Par cristallisation, des cristaux fondant à 181°-182°, identifiables avec l'acide succinique ont été séparés. Ils proviennent du groupement terminal, qui a fourni intermédiairement du succinate acide de méthyle.

Solution aqueuse (A). — Cette solution a été traitée exactement comme la solution aqueuse (B) dans le cas de l'oxydation du clupanodonte de méthyle pur. Les cristaux obtenus de la solution d'acétate d'éthyle (3,6 g) avaient un point de fusion de 179°-180° et un indice de neutralisation de 944, identifiables avec l'acide succinique.

Ainsi, dans ce produit partiellement hydrogéné, ont pu être mis en évidence un certain nombre de groupements $=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH} =$, un groupement $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH} =$, un groupement $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH} =$ avec peut-être un groupement $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}$. Ceci permet, avec les résultats antérieurs de donner à une partie de la molécule d'acide clupanodonique, la forme



avec cependant possibilité d'une certaine autre forme



C. — Préparation et oxydation d'un deuxième produit issu du clupanodonte de méthyle partiellement hydrogéné.

Le restant du clupanodonte de méthyle (5,5 g) a été hydrogéné comme précédemment, mais dans 60 cm³ d'alcool méthylique absolu et avec 5 g de catalyseur. L'hydrogénation a été poussée jusqu'aux 4/5, c'est-à-dire jusqu'à absorption de 1 l 44 d'hydrogène environ. Le produit ainsi obtenu avait un indice d'iode de 76 et un point de fusion de 33°-35°.

Ce produit a été dissous dans 50 cm³ d'acétone et le tout porté à une douce ébullition sous réfrigérant à reflux. 20 g de permanganate de potassium finement pulvérisé ont été ajoutés dans le cours de 5 heures, puis l'ébullition maintenue 5 heures encore.

L'acétone a été chassée par distillation, le résidu repris par 100 cm³ d'eau a été traité par un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration.

La solution aqueuse (A) a été extraite avec 100 cm³ d'éther de pétrole, donnant ainsi la solution étherée (B).

Solution dans l'éther de pétrole (B). — L'éther de pétrole a été chassé complètement par distillation, le résidu a été saponifié, acidifié à l'acide chlorhydrique, puis extrait à l'éther de pétrole, donnant la solution étherée (C) et la solution aqueuse (D).

L'éther de pétrole de (C) chassé par distillation a laissé un résidu (3,2 g) ayant un point de fusion de 57°-58°.

Ce résidu a été dissous dans 100 cm³ d'alcool à 95 0/0, puis neutralisé exactement par une solution aqueuse de soude N/2; puis 50 cm³ environ d'acétate de magnésium à 5 0/0 ont été ajoutés. Après refroidissement, le précipité de savons de magnésium a été séparé.

Les acides gras de ce précipité, libérés par acidification ont été extraits à l'éther, puis après avoir chassé l'éther, dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95 0/0 bouillant. Cette dernière solution maintenue plusieurs heures à 26°-25° a abandonné des cristaux, qui après plusieurs cristallisations dans l'alcool avaient un point de fusion de 79°-80° (acide béhénique normal PF = 80,3).

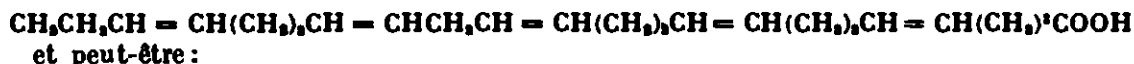
La solution alcoolique débarrassée de l'acide béhénique, a été maintenue plusieurs heures à 5°-10°. Les acides gras précipités ont été séparés, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, ils fondaient à 68°-69° et avaient un indice de neutralisation de 195-2 (acide stéarique : IN = 197,3 PF = 70).

La solution des savons de magnésium, acédfiée puis extraite à l'éther, a fourni des acides gras, qui après plusieurs cristallisations dans le méthanol à 85 0/0 froid, fondaient à 48°-49° et avaient un indice de neutralisation de 238 (acide myristique : IN = 245,5. PF = 53-54).

Solution aqueuse (D). — Ce solution évaporée à sec et extraite par l'acétate d'éthyle bouillant a fourni des cristaux fondant à 180°-181° identifiables avec l'acide succinique.

Solution aqueuse (A). — Cette solution a été traitée exactement comme les solutions aqueuses primitives des cas précédents. La solution dans l'acétate d'éthyle obtenue finalement a fourni des cristaux qu'il a été impossible d'identifier. Il doit s'agir vraisemblablement d'un mélange de divers diacides.

En résumé, dans ce dérivé hydrogéné aux 4/5, on a pu obtenir à côté de l'acide béhénique normal provenant d'une hydrogénation complète de la molécule, des acides myristique et stéarique, indiquant respectivement les groupements $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH} =$ et $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH} =$ ce qui, rapproché des différents résultats précédents, permet de donner à la molécule d'acide clupanodonique la forme :



La première formule est identique à celle de Toyama et Tsuchiya et l'autre à l'une de celles de Takano. La seconde serait identique à la deuxième formule de Takano, et sa présence à l'état de traces ne pourrait que renforcer l'hypothèse de ce dernier auteur, suivant laquelle l'hydrogénation produirait un déplacement de l'une des doubles liaisons de l'acide clupanodonique, surtout si l'on tient compte du fait que de telles isomérisations sont dues non pas à l'action de l'hydrogène, mais à la température assez élevée à laquelle sont habituellement effectuées les hydrogénations (9). Précisément, Takano avait hydrogéné son clupanodonate de méthyle à 180°-200°.

(1) TSUJIMOTO, *Bull. of the Chem. Soc. of Jap.* 1928, 8, 299. — (2) INOUE et SAHASHI, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1932, 8, 371. — (3) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1935, 10, 441. — (4) *Idem*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, 38, 35. — (5) *Idem*, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1936, 11, 745-751. — (6) TAKANO, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, 88, 652 B; 1937, 40, 165 B., *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1937, 18, 395. — (7) INOUE et KATO, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1934, 10, 463. (8) SCHMIDT, *Zeit. für physik. Chemie*, 1936, 170 (A), 237. — (9) BAUER, *Chem. Umschau*, 1931, 78, 201.

N° 83. — Les arséniures d'aluminium ; par E. MONTIGNIE (19.3.1942).

Il n'est pas possible d'établir un diagramme thermique du système aluminium-arsenic. Le composé AsAl est le seul composé défini existant, il peut être obtenu par union directe des éléments et dans certaines conditions par l'action d'un excès de cyanure de potassium sur l'arséniate d'aluminium.

L'arséniure AsAl a été étudié en particulier par Wöhler (1), Fonzès-Diacon (2), Mansari (3), Natta et Passerini (4), mais l'étude thermique de l'action de l'arsenic sur l'aluminium n'est pas signalée dans la littérature chimique.

Nous avons essayé de combler cette lacune qui nous aurait permis de tracer le diagramme du système en question. Dès les premières recherches que nous avons tentées, nous avons obtenu comme les autres chercheurs le composé AsAl qui a une existence indiscutable en temps que composé défini. Il est nettement cristallisé au microscope, sa densité est 3,598, son volume spécifique : 28,32.

Mais son point de fusion n'a pu être déterminé; dans la littérature nous trouvons : « encore infusible à 1200° », mais dès cette température nous avons constaté une dissociation notable en arsenic et aluminium; As se sublime, par suite le point de fusion ne peut être déterminé.

Les mélanges de compositions variables que nous avons étudiés pour établir la courbe thermique sont tous infusibles et tous se décomposent à température élevée en donnant de l'arsenic et de l'aluminium comme dans le cas précédent. Il n'est donc pas possible d'établir un diagramme thermique de ce système; cependant nous pouvons dire que l'arséniure AsAl existe seul comme composé défini.

a) Par examen au microscope des divers composés obtenus en traitant des mélanges de compositions variables d'arsenic et d'aluminium on constate que pour les composés à teneurs en arsenic inférieures à 73,53 0/0 on a des cristaux de AsAl accompagnés de cristaux d'aluminium pur. Pour les teneurs supérieures à 73,53 0/0 on a AsAl mêlé de cristaux d'arsenic brun, ce qui donne aux poudres une coloration marron plus ou moins accentuée. L'arsenic et l'aluminium ne sont pas miscibles à l'état solide, l'arséniure AsAl n'est miscible à l'état solide ni à l'arsenic ni à l'aluminium.

b) L'action de l'iode en solution sulfocarbonique donne avec tous ces mélanges une décoloration d'autant plus lente qu'on se rapproche de la composition AsAl pour les mélanges de 0 à 73,53 0/0 d'arsenic; ceci est dû à l'action de l'aluminium qui réagit sur l'iode pour former de l'iodure d'aluminium. Pour AsAl pur on observe aucune réaction avec l'iode. La réaction de décoloration se manifeste pour les

teneurs supérieures à 73,53 0/0 d'arsenic jusqu'à As pur, As libre donnant avec l'iode le triiodure AsI_3 .

c) L'arséniure AsAl , comme certains auteurs l'ont constaté, peut se décomposer spontanément aux basses températures en libérant de l'arsenic brun; à la température ordinaire, la réaction est très lente, elle est cependant décelable au microscope. Ce qui est vrai pour l'arséniure de composition AsAl ne l'est plus pour les mélanges contenant de 0 à 73,53 0/0 d'arsenic; par contre, les composés contenant plus de 73,53 0/0 d'arsenic se décomposent d'autant plus rapidement en arsenic brun que leur teneur en arsenic est plus élevée.

Ces phénomènes montrent que AsAl existe seul comme composé défini.

Propriétés chimiques de l'arséniure d'aluminium. — L'arséniure est décomposé à l'air humide avec libération d'arsenic AsH_3 . Il décompose l'eau dès la température ordinaire, rapidement à l'ébullition :



C'est un réducteur énergique : le permanganate, les sels ferriques, mercuriques, sont réduits dès la température ordinaire, le bichromate de potassium donne du chromate et du sel de chrome vert. La solution aqueuse de potasse à 30 0/0 donne de l'aluminate de potassium. Il n'agit pas sur le brome et l'iode. La calcination à l'air donne de l'arsenic qui s'unit à l'oxygène pour donner de l'anhydride arsénieux et on obtient un résidu d'alumine.

Nous avons également obtenu l'arséniure d'aluminium en faisant agir des vapeurs d'arsenic sur l'aluminium à 400°. En opérant de cette façon on obtient l'arséniure mêlé d'arsenic brun dans les portions d'aluminium situées à proximité de l'arsenic; on a ensuite l'arséniure gris et de l'aluminium inattaqué. L'examen microscopique montre nettement les cristaux d'arsenic brun au sein de l'arséniure.

En chauffant dans un tube de verre étroit un mélange intime d'arsenic et d'aluminium on observe une réaction très vive avec dégagement abondant de vapeurs brunes d'arsenic.

L'action de l'aluminium sur les arséniures de cuivre ou d'étain ne donne aucun résultat.

En chauffant au rouge naissant un mélange d'arsenic et d'alumine avec un excès de cyanure de potassium on obtient un peu d'arséniure mais la réaction se fait beaucoup mieux en faisant agir sur l'arséniate d'aluminium un excès de cyanure de potassium.

L'arséniate acide $(\text{AsO}_3\text{H})_2\text{Al}_2$ a été préparé par action de l'arséniate disodique sur le sulfate d'aluminium. En fondant au rouge faible pendant une demi-heure dans un creuset couvert avec 3 fois son poids de cyanure de potassium on obtient après lavage à l'eau et séchage rapide un composé gris donnant à l'analyse :

Matière : 0,112. Al_2O_3 : 0,057. Al 0/0 : 26,99. Matière : 0,128. As_2O_3 , Mg : 0,194. As 0/0 : 73,50. Calculé pour $\text{AsAl} = 101,88$. As 0/0 = 73,50. Al 0/0 = 26,47.

On a donc l'arséniure AsAl et la réaction est la suivante :



Le rendement est de 20 0/0.

En chauffant à la température et pendant le temps indiqués on obtient donc un arséniure se rapprochant de la composition AsAl mais si l'on chauffe trop longtemps ou à une température plus élevée, on observe une décomposition partielle avec perte d'arsenic, décomposition due à l'action du milieu alcalin sur l'arséniure.

Conclusion.

L'étude de l'action de l'arsenic sur l'aluminium nous montre que nous n'avons qu'un composé défini qui peut être également obtenu par une voie indirecte, l'action du cyanure de potassium sur l'arséniate d'aluminium.

(1) WOHLER, *Pogg. Ann.*, 1827, 11, 161. — (2) FONZÈS-DIACON, *C. R.*, 1900, 130, 1314. — (3) MANSARI, *J. Chem. Soc.*, 1922, 121, 2272. — (4) NATTA et PASSERINI, *Gaz. chim. Ital.*, 1928, 58, 458.

N° 84. — Déshydratations catalytiques en présence de sulfate de glucinium anhydre. Application de l'effet Raman à l'analyse d'un mélange de dibromobutane; par Roger PAJEAU (1.5.42).

Le sulfate de glucinium anhydre est un catalyseur exclusif de déshydratation; il ne provoque pas de déshydrogénation. Ses propriétés catalytiques ont été étudiées sur quelques alcools, acides, éthers-sels. Dans la déshydratation des butanols, le mélange de butènes obtenus a été analysé, au moyen de l'effet Raman, après transformation en dérivés bromés.

Parmi les sulfates dont l'activité catalytique est connue, vis-à-vis des alcools, les uns sont uniquement déshydratants, les autres sont à la fois déshydratants et déshydrogénants.

Le sulfate d'aluminium est un excellent catalyseur de déshydratation (P. Sabatier et A. Mailhe) (1) qui donne avec l'éthanol, à 370°, un gaz renfermant 99,5 0/0 d'éthylène (J. B. Senderens) (2). Le sulfate de plomb a une action analogue (J. B. Senderens) (3). Le sulfate de cuivre a été utilisé avec quelques alcools tertiaires (A. Meyer et M. Tuot) (4) et secondaires (M. Tuot) (5). Dans la déshydratation de la glycérine, les sulfates neutres alcalins sont inactifs: le sulfate acide de potassium, les sulfates ferreux et ferriques, ceux d'aluminium, de cuivre, de plomb, de calcium, de zinc, de manganèse, de nickel, de magnésium, l'alun de chrome favorisent plus ou moins la formation d'acroléine: le catalyseur le plus énergique est le sulfate de magnésium (A. Wohl et B. Mylo) (6). Avec les bisulfates alcalins, les alcools aromatiques fournissent des éthers-oxydes (J. B. Senderens) (7) et les alcools hydroaromatiques des carbures (J. B. Senderens) (8), tandis que les alcools aliphatiques saturés donnent soit des éthers-oxydes, soit des carbures ou les deux à la fois, suivant la température à laquelle on opère (J. B. Senderens et J. Aboulenc) (9).

Le sulfate de zinc est un catalyseur mixte déshydratant et déshydrogénant; la réaction de déshydrogénation est prépondérante (G. Brus) (10). Avec le sulfate de calcium, l'éthanol commence seulement à être déshydraté à partir de 370°, mais, tandis que le sel obtenu par un chauffage ménagé du gypse donne, à 420°, 94,4 0/0 d'éthylène, celui qui est préparé par calcination au rouge fournit, à 485°, 28,8 0/0 d'éthylène, le reste étant dans les deux cas de l'hydrogène mélangé à une très petite quantité de méthane (J. B. Senderens) (11). Le sulfate de baryum est un catalyseur médiocre qui, avec l'éthanol, à 460°, donne un faible dégagement d'un gaz constitué par de l'hydrogène et un peu d'éthylène (J. B. Senderens) (2).

Les sulfates ont été plus rarement utilisés à la déshydratation des acides organiques et des éthers-sels. Le sulfate d'aluminium a été essayé sans succès pour l'obtention des cétones (J. B. Senderens) (12). Il produit une décomposition incomplète de l'oxalate d'éthyle à 360° et de l'acétate d'éthyle à 400° (J. B. Senderens) (13).

Nous nous sommes proposé de rechercher l'influence du sulfate de glucinium dans la déshydratation de quelques alcools, acides et éthers-sels. On connaît un sel anhydre et plusieurs sels hydratés: le sulfate tétrahydraté devient anhydre s'il est chauffé à 250°; il n'est décomposé que vers 590° (G. Marchai) (14). Sa chaleur moléculaire d'hydratation est de 17 cal. (C. Matignon et G. Marchai) (15). On pouvait supposer que le sulfate de glucinium anhydre est un catalyseur de déshydratation comme d'ailleurs les sulfates des métaux voisins dans la colonne II du tableau de Mendeleïeff: c'est ce que l'expérience a confirmé.

Les déshydratations en phase gazeuse ont été effectuées de la façon suivante: 8 g de sulfate de glucinium tétrahydraté étaient étalés sur des billes de verre à l'intérieur d'un tube de 2 cm de diamètre interne, chauffé sur 30 cm de longueur. Après déshydratation du sel, des vapeurs du liquide étudié circulaient dans le tube à raison de 18 g par heure. A la sortie, un réfrigérant et un ballon de Wurtz arrêtaient les produits condensables, tandis que les gaz étaient recueillis sur une cuve à eau. L'activité du catalyseur s'affaiblit avec le temps, mais elle est encore appréciable, en général, après une douzaine d'heures de fonctionnement. Il se forme peu à peu dans le tube des matières charbonneuses résultant d'une légère destruction qui accompagne la déshydratation. Le sulfate de glucinium peut être récupéré par dissolution dans l'eau, filtration et évaporation.

MÉTHANOL. — Les vapeurs de méthanol passant sur le sulfate de glucinium anhydre sont déshydratées à partir de 290°. On obtient par heure à 360°, 5 g d'un gaz renfermant 99,6 0/0 de méthoxyméthane que l'on dissout dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré placé à la suite du ballon de Wurtz. Dans ce dernier se trouvent, outre l'eau et l'alcool en excès, des traces d'aldéhyde ainsi qu'une petite quantité d'éther-oxyde que l'on peut récupérer en ajoutant de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium. Au total, le rendement en méthoxyméthane est de 43 0/0 du rendement théorique.

ETHANOL. — Les déshydratations ont été effectuées dans ce cas en milieu liquide et en phase gazeuse.

Pour comparer l'activité catalytique du sulfate de glucinium avec celle du sulfate d'aluminium, 33 cm³ d'éthanol à 95° G. L. et 66 cm³ d'acide sulfurique à 65° Bé ont été additionnés de masses croissantes de sulfate de glucinium anhydre, puis, chauffés. Avec 15 g, le débit de l'éthylène (160 cm³ par minute) est le même à 157° qu'à 180° sans catalyseur. Ce résultat peut être obtenu en utilisant seulement 5 g de sulfate d'aluminium anhydre, comme l'a indiqué J. B. Senderens (16). En opérant avec 56 cm³ d'alcool et 44 cm³ d'acide, la présence de 15 g de sulfate de glucinium anhydre abaisse d'une quinzaine de degrés la température de formation de l'éthoxyéthane et produit le même effet que 5 g de sulfate d'aluminium, quant au rendement et au débit, à température égale. Le sulfate de glucinium a donc une activité catalytique plus faible que celle du sulfate d'aluminium.

En phase gazeuse, le dégagement d'éthylène provoqué par le sulfate de glucinium sur les vapeurs d'éthanol commence vers 280°. Auparavant il se forme une très petite quantité d'éthoxyéthane. A 380°, le débit gazeux est de 80 cm³ par minute, en moyenne, durant les deux premières heures et de 12 cm³ après 8 heures de fonctionnement. On recueille de l'éthylène à peu près pur.

Parmi les catalyseurs de déshydratation des alcools, l'un des plus actifs est, comme on sait, l'alumine précipitée de l'aluminate de sodium qui décompose l'éthanol dès 240°, mais sa préparation exige des soins minutieux; J. B. Senderens lui préférerait le sulfate d'aluminium qui est un produit plus sûr et presque aussi actif; le silicate d'aluminium, considéré également comme un bon catalyseur, agit à partir de 270° et le phosphate, à partir de 300°. Le sulfate de glucinium a donc une activité moyenne comprise entre celle du silicate et celle du phosphate d'aluminium qui sont au nombre des meilleurs déshydratants signalés par J. B. Senderens parmi les soixante-douze qu'il a essayés (17). Les mêmes comparaisons ont pu être faites avec les alcools qui suivent.

PROPANOL-1. — La déshydratation du propanol-1 commence vers 275°. D'après J. B. Senderens (18) elle a lieu dès 238° avec l'alumine précipitée, 250° avec le sulfate d'aluminium, 260° avec le silicate, 300° avec le phosphate. En présence de sulfate de glucinium, le débit gazeux est de 80 cm³ par minute, après deux heures de fonctionnement à 380°. On recueille un gaz à peu près complètement absorbé par le brome et l'acide sulfurique concentré: c'est du propène. Endothermique et possédant une chaleur de combustion relativement élevée, cet hydrocarbure exige pour son analyse eudiométrique des précautions particulières.

PROPANOL-2. — Le propanol-2, alcool secondaire, se déshydrate plus facilement. Il fournit du propène vers 240°; le débit est aussi abondant à 310° qu'avec son isomère à 380°.

BUTANOIS. — La déshydratation des butanols a été effectuée à 380°, sauf celle du méthyl-2-propanol-2 qui a eu lieu à 350°. Elle a fourni, en général, un mélange de butènes qui ont été transformés en dibromobutanes par leur passage dans du brome refroidi. La fixation du brome par les butènes peut donner les isomères suivants:

Le dibromo-1.2-butane $\text{CH}_3\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Les dibromo-2.3-butanés $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ (deux isomères optiquement actifs, un racémique et un inactif indédoublable).

Le dibromo-1.2-méthyl-2-propane $\text{CH}_3\text{Br}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$.

Bien que ces dérivés soient plus faciles à manipuler que les carbures éthyléniques correspondants qui sont gazeux, leur séparation présente quelques difficultés surtout si l'on ne dispose pas d'une importante quantité de liquide. M. Lépingle (19) qui en a séparé quelques-uns a dû rectifier plusieurs kilogrammes de produit. L'étude du spectre Raman du mélange d'isomères nous a permis de déterminer, avec quelques grammes seulement, la nature des dibromobutanes qu'il contenait, mais il a été nécessaire d'obtenir, au préalable, le spectre Raman de chacun de ces dibromobutanes préparés séparément, pour le comparer ensuite à celui du mélange.

Le spectrographe utilisé ouvert à $f/8$ présentait une dispersion moyenne de 22 Å par mm vers 4500 Å. Chaque spectre nouveau a été réalisé au moyen de deux excitations séparées: 4046 Å ou raie k du mercure, avec une solution d'iode et d'aldéhyde salicylique dans du tétrachlorure de carbone et 4358 Å ou raie e , avec une solution aqueuse de nitrite de sodium. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} ; le chiffre entre parenthèses donne l'intensité; l signifie large.

Dibromo-1.2-butane. — Le dibromo-1.2-butane a été préparé par addition de brome au butène-1 qui résultait de l'action du bromo-1-propène-2 sur le bromure de méthyl-magnésium, suivant les indications de H. J. Lucas et R. T. Dillon (20).

Son spectre Raman comprend les fréquences suivantes:

186 (e) (7), 215 (e) (4), 324 (k,e) (2), 351 (k,e) (8), 456 (k,e) (2), 507 (k,e) (2), 535 (k,e) (8), 569 (k,e) (3), 586 (k,e) (2), 644 (k,e) (10), 806 (k,e) (7), 909 (k,e) (2), 922 (k,e) (2), 989 (k,e) (2), 1023 (k,e) (3), 1068 (k,e) (1), 1115 (k,e) (2), 1126 (k,e) (1), 1156 (k,e) (3), 1204 (k,e) (3), 1232 (k,e) (7), 1282 (k,e) (3), 1437 (k,e) (4), 1465 (k,e) (3), 2851 (k) (1), 2884 (k) (3), 2935 (k) (6), 1, 2978 (k,e) (8), 1, 3001 (k) (2), 3032 (k) (3).

Dibromo-2.3-butane. — La bromuration du bromo-1-butane, en présence de chlorure d'aluminium, a fourni le dibromo-2.3-butane, contrairement à ce que l'on serait tenté de prévoir; cependant V. Meyer et F. Müller (21) ont signalé qu'il peut être obtenu si l'on traite par le brome soit le bromo-1-butane, soit le bromo-2-butane, en utilisant le fer comme catalyseur.

Le spectre Raman suivant correspond vraisemblablement à diverses formes du dibromo-2.3-butane. Il est comparable à celui qui a déjà été indiqué par K. W. F. Kohlrausch et Gr. Prince Ypsilanti (22):

89 (k,e) (1), 131 (k,e) (1), 187 (e) (8), 294 (k,e) (7), 345 (k,e) (1), 395 (k,e) (3), 431 (k,e) (1), 487 (k) (2), 510 (k,e) (3), 549 (k,e) (4), 637 (k,e) (10), 674 (k,e) (2), 797 (k,e) (8), 864 (k,e) (1), 983 (k,e) (2), 1092 (k,e) (2), 1101 (k,e) (5), 1148 (k,e) (1), 1201 (k,e) (1), 1226 (k,e) (6), 1235 (k,e) (3), 1264 (k,e) (2), 1385 (k,e) (2), 1482 (k,e) (4), 1456 (k,e) (3), 2862 (k) (2), 2898 (k) (3), 2920 (k) (5), 2937 (k) (6), 2973 (k) (8), 2994 (k) (4), 3029 (k) (2).

Dibromo-1.2-méthyl-2-propane. — Ce dérivé a été préparé par bromuration, en présence de chlorure d'aluminium, du bromo-1-méthyl-2-propane (A. Mouneyrat) (23). Il se forme d'ailleurs quand, pour obtenir cet éther, on fait agir le brome sur un mélange de naphtalène et de méthyl-2-propanol-1 (M. F. Taboury) (24).

Nous avons constaté dans les deux cas l'identité des spectres Raman:

185 (e) (8), 235 (e) (1), 276 (k,e) (1), 300 (k,e) (5), 360 (e) (3), 442 (k,e) (2), 463 (k,e) (4), 504 (k,e) (3), 539 (k,e) (1), 574 (k,e) (1), 602 (k,e) (2), 629 (k,e) (10), 795 (k,e) (1), 824 (k,e) (4), 840 (k,e) (6), 960 (k,e) (1), 1001 (k,e) (3), 1154 (k,e) (6), 1214 (k,e) (7), 1382 (k,e) (2), 1447 (k,e) (5), 2865 (k) (1), 2937 (k,e) (6), 2983 (k,e) (5), 1.

BUTANOL-1. — Dans la déshydratation du butanol-1 le dégagement gazeux qui commence vers 275° est de 80 cm³ à 380°, dans la 1^{re} heure; au bout de douze heures il n'est plus que de 25 cm³. Ce gaz qui est absorbé par le brome et l'acide sulfurique concentré ne l'est pas par l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau, ce qui indique qu'il ne renferme pas de méthyl-2-propène. Le liquide obtenu après fixation du brome commence à distiller à 156°, température supérieure au point d'ébullition du dibromo-1.2-méthyl-2-propane (149°). En outre, le spectre Raman ne révèle pas la présence de ce dérivé, mais on y trouve les raies du dibromo-1.2-butane et celles des dibromo-2.3-butanés; ces dernières prédominent.

BUTANOL-2. — Le gaz qui résulte de la déshydratation du butanol-2 se dégage à 380° avec un débit de 75 cm³ par minute au bout de 8 heures. Il possède des propriétés analogues au gaz précédent vis-à-vis du brome et de l'acide sulfurique. Les dibromobutanés préparés avec lui distillent aux températures d'ébullition des dibromo-1.2-butane et dibromo-2.3-butanés. Les spectres Raman des différentes fractions présentent les raies des dibromo-2.3-butanés; dans les queues de distillation seulement apparaissent en outre les raies du dibromo-1.2-butane qui s'y trouve d'ailleurs en plus faible proportion.

MÉTHYL-2-PROPANOL-1. — La présence de méthyl-2-propène dans le gaz recueilli est mise en évidence au moyen d'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau qui en absorbe environ 75 0/0. Le liquide obtenu après fixation du brome commence à distiller vers 149°, point d'ébullition du méthyl-2-dibromo-1.2-propane, puis la température s'élève peu à peu. Ce dérivé prédomine ainsi que le confirme le spectre Raman mais on trouve également les raies des dibromo-2.3-butanés.

MÉTHYL-2-PROPANOL-2. — Les vapeurs de cet alcool tertiaire passant sur du sulfate de glucinium anhydre sont déshydratées dès la température de 140°. Il paraît ne se former que du méthyl-2-propène. Le spectre Raman du liquide obtenu après addition de brome ne présente que les raies du méthyl-2-dibromo-1.2-propane.

Les résultats indiqués par différents auteurs qui ont étudié la déshydratation des butanols varient suivant la nature du catalyseur et les conditions expérimentales. Avec le butanol-1, le chlorure de zinc donne du butène-1 et du butène-2 (Le Bel et Greene) (25); le phosphate d'aluminium, à 300° du butène-1 et du méthyl-2-propène (J. B. Senderens) (26); l'alumine à 520°, du méthyl-2-propène et du butène-? (V. Ipatief) (27), mais l'auteur pensait que l'alcool utilisé renfermait du méthyl-2-propanol-1; l'alumine ou le sulfate d'aluminium, un gaz qui, après addition de brome, fournit le dibromo-1.2-butane et les dibromo-2.3-butanés racémique et indéchiffrable (M. Lépingle) (19). Avec le méthyl-2-propanol-1, l'alumine à 500° donne du méthyl-2-propène-1 pur (V. Ipatief) (27); le phosphate d'aluminium, à 300°, ce même gaz mélangé de butène-1 (J. B. Senderens) (26)

le sulfate de zinc, les trois butènes (G. Brus) (10). Selon A. Gillet (28), la déshydratation du butanol-1 au moyen de certains catalyseurs tels que l'alumine, les phosphates d'aluminium ou de chrome fournit du butène-1 à peu près pur, tandis qu'avec des catalyseurs acides, anhydride phosphorique, acides ortho et métaphosphorique, sulfate d'aluminium, il se forme surtout du butène-2 qui résulte d'une transposition de la liaison éthylénique car ce dernier est obtenu si, à la température de formation du butène-2, on fait passer sur du sulfate d'aluminium du butène-1.

PROPANE-TRIOL. — Si l'on chauffe 125 g de propane-triol et 15 g de sulfate de glucinium anhydre entre 100° et 210°, on obtient 50 g d'eau et quelques grammes de propénal. Le sulfate de glucinium favorise la formation de produits de condensation.

En phase gazeuse, à 380°, le catalyseur s'altère rapidement et le rendement en propénal est faible.

CYCLOHEXANOL. — Le cyclohexanol est facilement déshydraté. A 280° on recueille après séparation de l'eau, du cyclohexène avec un rendement presque théorique.

MÉTHANOÏQUE. — On sait que cet acide peut être décomposé soit en oxyde de carbone et eau, soit en gaz carbonique et hydrogène, soit en gaz carbonique, méthanal et eau; dans quelques cas particuliers, il donne du méthanol, du gaz carbonique et de l'eau. Selon la nature du catalyseur, l'une de ces réactions est exclusive ou le plus souvent prédominante.

Tandis que le passage de l'acide dans le tube ne renfermant que des billes de verre ne produit à 290° qu'un dégagement gazeux presque nul, en présence de sulfate de glucinium on recueille à cette température, par minute, 25 cm³ de gaz absorbé, dans la proportion de 99,8 0/0, par le chlorure cuivreux acide; il ne se forme que des traces de méthanal. A 340°, le dégagement d'oxyde de carbone étant de 135 cm³ par minute, le dédoublement est presque intégral, ainsi que le confirme le dosage de l'acide dans le liquide condensé. P. Sabatier et A. Mailhe (29) ont étudié cette déshydratation en présence de métaux divisés et d'oxydes anhydres; mais les volumes gazeux mentionnés sont parfois supérieurs au maximum théorique que peut donner le dédoublement de l'acide s'écoulant suivant le débit indiqué.

ETHANOÏQUE. — Le sulfate de glucinium ne provoque pas la déshydratation de cet acide. A 420°, le dégagement gazeux est insignifiant et l'on retrouve, après condensation, le liquide initial à peu près inaltéré.

PROPANOÏQUE. — A 420°, le résultat est également négatif.

MÉTHANOATE D'ÉTHYLE. — D'après les résultats obtenus dans l'action du sulfate de glucinium sur le méthanoïque d'une part, et l'éthanol d'autre part, on peut admettre que le méthanoate d'éthyle est décomposé en oxyde de carbone et éthanol lequel subit à son tour le dédoublement en éthylène et eau. En effet, à 340°, on recueille par minute 80 cm³ d'un gaz constitué par 52 0/0 d'éthylène, 46 0/0 d'oxyde de carbone et un peu de gaz carbonique.

ETHANOATE D'ÉTHYLE. — Il a été indiqué précédemment que le sulfate de glucinium a une activité négligeable vis-à-vis de l'éthanoïque alors qu'il déshydrate l'éthanol. Aussi, en faisant passer des vapeurs d'éthanoate d'éthyle sur du sulfate de glucinium on recueille essentiellement les produits du dédoublement de l'éthanol. Le dégagement gazeux est faible. A 420°, il est de 12 cm³ par minute : c'est de l'éthylène, dans la proportion de 96 0/0 : le résidu renferme du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone.

PROPANOATE D'ÉTHYLE. — Pour la même raison, le gaz obtenu (10 cm³ par minute) est constitué par 92 0/0 d'éthylène, 5 0/0 de gaz carbonique, 2,5 0/0 d'oxyde de carbone.

Conclusion.

Le sulfate de glucinium est donc un catalyseur d'activité moyenne à peu près analogue à celle du phosphate d'aluminium. Il provoque surtout la déshydratation des alcools et celle du méthanoïque. Son action est faible sur les éthers-sels et à peu près nulle sur l'éthanoïque, le propanoïque.

(1) P. SABATIER et A. MAILHE, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, 20, 300. — (2) J. B. SENDERENS, *Ann. chim. phys.*, 1912, 25, 491. — (3) J. B. SENDERENS, *Ann. chim.*, 1922, 18, 121 (Remarque). — (4) A. MEYER et M. TUOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 195, 1231. — (5) M. TUOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1940, 211, 561. — (6) A. WOHL et B. MYLO, *Ber.*, 1912, 45, 2046. — (7) J. B. SENDERENS, *C. R. Ac. Sc.*, 1929, 188, 1073. — (8) J. B. SENDERENS, *C. R. Ac. Sc.*, 1928, 187, 1102. — (9) J. B. SENDERENS et J. ABOULENC, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, 190, 150. — (10) G. BRUS, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 22, 1433. — (11) J. B. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 25, 514. — (12) J. B. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 5, 482. — (13) J. B. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 2, 827. — (14) G. MARCHAL, *J. Chim. Phys.*, 1925.

82, 502. — (15) C. MATIGNON et G. MARCHAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 89, 176. — (16) J. SENDERENS, *C. B. Ac. Sc.*, 1910, 161, 392. — (17) J. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 8, 823. — (18) J. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 25, 494. — (19) M. LÉPINOLE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 89, 743. — (20) H. J. LUCAS et R. T. DILLON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1460. — (21) V. MEYER et F. MÜLLER, *J. prakt. Chem.* (2), 48, 181. — (22) K.W.F. KOHLRAUSCH et G. PRINCE YPSILANTI, *Z. physik. Chem. B*, 1936, 82, 407. — (23) A. MOUNEYRAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, 21, 813. — (24) M. F. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 9, 125. — (25) LE BEL et GREENE, *C. R. Ac. Sc.*, 1879, 89, 413. — (26) J. B. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1912, 25, 497. — (27) V. IPATIEF, *J. Soc. phys. chim. B.*, 1903, 25, 577. — (28) A. GILLET, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1920, 29, 192. — (29) P. SAEATIER et A. MAILHE, *C. B. Ac. Sc.*, 1911, 152, 1212.

Laboratoire de Chimie minérale.
Faculté des Sciences de Poitiers.

**N° 85. — Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle.
Réponse à un mémoire de MM. FLUCHAIRE et CHAMBRET;
par M. Marcel PATY (15.5.42).**

L'auteur, étudiant de façon approfondie la préparation de la β -phényléthylamine par hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle, confirme et précise les résultats qu'il avait publiés en 1938, et que MM. Fluchaire et Chambret ont contestés dans un mémoire paru récemment au *Bulletin*. Il montre que ce désaccord n'est qu'apparent et est dû au fait que ces auteurs ont oublié de tenir compte de la fragilité de la molécule de cette amine primaire vis-à-vis de la chaleur.

Dans un mémoire paru récemment au *Bulletin de la Société Chimique de France* (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 8, 189), MM. Fluchaire et Chambret ont mis en doute les résultats que j'avais obtenus dans l'hydrogénation de l'acétonitrile et, plus spécialement, du cyanure de benzyle, en présence de nickel de Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1276 et 1940, 7, 55). Ces résultats ont été cités par différents auteurs, et figurent également au chapitre IV de ma thèse de doctorat ès Sciences Physiques (Thèse Paris, 1940, p. 63) : ils se rapportent à des recherches effectuées en 1938. Comme à cette époque je m'étais surtout préoccupé de voir si le nickel de Raney me permettrait d'hydrogéner dans de bonnes conditions un nitrile particulier, le bromo-5 méthoxy-2 phényl-acétonitrile, je n'avais pas poussé à fond l'étude de l'hydrogénation du cyanure de benzyle; me contentant de signaler que les conditions dans lesquelles j'avais opéré donnaient d'excellents résultats.

Devant la divergence apparente entre mes résultats et ceux de MM. Fluchaire et Chambret, j'ai considéré que je devais, et pour moi, et pour les auteurs qui se sont fiés à mes dires, reprendre cette question afin de déterminer les raisons de ce désaccord.

Mode opératoire.

Le mode opératoire que j'avais employé en 1938, et que j'ai utilisé de nouveau, est encore plus simple que celui adopté par mes contradicteurs :

Dans un ballon de 1/2 litre, on introduit 1/20 de molécule de nitrile dissous dans 250 cm³ d'alcool à 95°, et on ajoute la quantité convenable de nickel de Raney. Le ballon est relié à un gazomètre à hydrogène, et placé sur un agitateur à secousses.

L'absorption s'arrête dans tous les cas à un volume sensiblement égal au volume théorique, soit 2.240 cm³; parfois, le volume absorbé est légèrement inférieur à cette valeur, mais jamais supérieur.

Étant donné la dilution réalisée, la température reste pratiquement constante pendant toute l'opération, et il n'est nullement besoin d'utiliser un dispositif de réfrigération.

La réaction étant terminée, la solution est filtrée, de façon à séparer le catalyseur. On peut ensuite soit chercher à isoler l'amine, soit préparer directement le chlorhydrate :

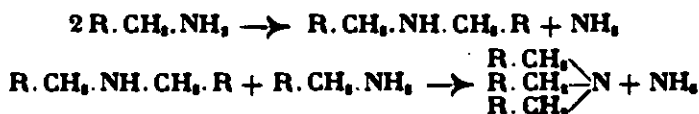
1° Dans le premier cas, il ne faut pas oublier, comme semblent l'avoir fait MM. Fluchaire et Chambret, que les amines sont très facilement entraînables à la vapeur d'eau : n'est-ce point d'ailleurs par entraînement à la vapeur que l'on extrait les amines des solutions alcalines, lorsque l'on a recours à l'hydrogénation des nitriles par le sodium et l'alcool absolu ?

Il est donc contre-indiqué de distiller l'alcool des solutions d'amines, ce qui a pour effet de provoquer une perte appréciable en amine, tant primaire que secondaire.

Aussi, la solution filtrée est additionnée d'eau, puis extraite à l'éther; la solution étherée est séchée sur SO₃Na, anhydre; on chasse l'éther. Enfin on distille le produit restant, ou bien on le fait cristalliser (cas d'une amine solide).

Dans le cas de la distillation, MM. Fluchaire et Chambret semblent méconnaître

totalelement la fragilité de la molécule de β -phényléthylamine sous l'action d'une élévation de température : il ne faut pas oublier que celle-ci a pour effet de provoquer l'élimination d'une molécule d'ammoniac entre deux molécules de l'amine primaire, et la formation de l'amine secondaire, voir même de l'amine tertiaire :



Cette action de la chaleur est très nette quelque soit la pression sous laquelle on effectue la distillation : il y a apparition d'abondantes fumées blanches dans l'appareil distillatoire dès la température d'ébullition de l'amine (à 200° sous 760 mm; à 85° sous 16 mm); leur production s'arrête presque dès le début de la distillation sous la pression atmosphérique; elle dure au contraire pendant toute l'opération sous pression réduite; et l'amine primaire obtenue alors est mêlée d'une quantité importante de cristaux constitués par de l'amine secondaire, qui a été entraînée ou s'est sublimée, ou bien même par un produit de carbonatation dû au barbotage par la rentrée d'air (la β -phényléthylamine se carbonate très facilement à l'air).

Étant parti de 3,69 g de β -phényléthylamine qui avait été recueillie préalablement à 198°-200°, j'ai obtenu avec une colonne Vigreux de 10 cm :

- a) Sous la pression atmosphérique, à 197°-201° : 3,00 g d'amine primaire;
- b) Sous 17 mm, à 85°-90° : 2,82 g.

Il y a donc dans le premier cas une perte d'amine primaire de 18,7 0/0, et dans le deuxième cas une perte de 23,6 0/0.

Ceci vérifie bien que l'abaissement de pression vient ajouter son effet à celui de l'élévation de température pour accroître la formation d'amines secondaire et tertiaire.

Il ne faut donc pas distiller sous pression réduite une amine primaire extra-nucléaire.

Et ceci explique pourquoi, ainsi que je l'avais constaté dans le Beilstein, il existe très peu d'amines primaires extra-nucléaires pour lesquelles les points d'ébullition sont indiqués sous pression réduite.

Nous voyons donc qu'il est absolument impossible de déterminer de façon exacte le rendement d'une hydrogénation de nitrile sur l'amine primaire elle-même, celle-ci étant beaucoup trop fragile.

2° Pour obtenir directement le chlorhydrate, il suffit de traiter la solution alcoolique filtrée de l'amine par une solution d'acide chlorhydrique du commerce. On chasse ensuite l'alcool et la majeure partie de l'eau, de préférence en abaissant la pression de façon que l'alcool distille vers 40°-50° : on laisse alors le chlorhydrate cristalliser, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

C'est sur lui qu'il faut déterminer les rendements, car il est infiniment plus stable que l'amine primaire elle-même. C'est ce que j'ai toujours fait; mais il y a quatre ans, si je l'ai mentionné dans ma thèse (pp. 63 et 64), j'avais négligé de l'indiquer dans les résumés de mes communications, tant je croyais ces faits évidents et connus de tous les chimistes.

Le chlorhydrate n'est-il pas en outre le composé le plus intéressant au point de vue des utilisations ultérieures de l'amine?

Résultats de l'hydrogénation du cyanure de benzyle.

Le nickel de Raney employé avait été fabriqué par les établissements Rhône-Poulenc et livré par eux en 1938.

1° A ce moment-là, j'avais obtenu la marche suivante de l'hydrogénation dans les conditions indiquées ci-dessus :

Temps	Volumes de H ₂ absorbés en cm ³	Vitesse en cm ³ par minute
0	0	—
0 h. 07 1/2	300	40
0 h. 12 1/2	500	40
0 h. 20	800	40
0 h. 25	1.000	40
0 h. 30	1.200	40
0 h. 35 1/2	1.400	38,3
0 h. 42	1.600	30,7
0 h. 52	1.900	30
1 h. 01	2.100	22,2
1 h. 05	2.150	12,5
1 h. 13	2.200	6,2
1 h. 22	2.225	2,8
—	2.240	0

La β -phényléthylamine avait été obtenue à l'état pur sous forme d'un liquide ayant une odeur très caractéristique, $E_b,_{100} = 198^{\circ}\text{-}202^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,5295$, $d_4^{20} = 0,960$.

J'avais également isolé le chlorhydrate qui cristallise de l'alcool absolu en lamelles $F = 217^{\circ}$ (fusion instantanée). La masse obtenue de ce chlorhydrate était de 7,5 g, au lieu de 7,87 g : ce qui correspond à un rendement de 95 0/0, soit pratiquement quantitatif.

2° Cette année, j'ai opéré avec du nickel vieux de quatre ans, et avec du nickel fraîchement préparé par moi-même.

a) J'ai constaté que 10 g de nickel préparé depuis quatre ans ne donnaient qu'une vitesse de l'ordre de 20 cm³ par minute pour l'absorption des 1.600 premiers centimètres cubes, la masse de chlorhydrate primaire n'étant plus que de 3 g (rendement : 38 0/0). L'absorption ne s'arrête pratiquement qu'au bout de 2 h. 16.

b) En doublant la quantité de nickel (20 g), la vitesse d'absorption des 1.600 premiers centimètres cubes est portée à 50 cm³ par minute. Durée totale de l'hydrogénation : 1 h. 22.

Masse de chlorhydrate primaire obtenu : 7,35 g. Rendement : 93 0/0 en β -phényléthylamine.

Le chlorhydrate a été traité par l'ammoniaque, et l'amine a été extraite à l'éther ; après avoir séché la solution étherée sur SO_4Na_2 , on a chassé l'éther ; une distillation sous la pression atmosphérique a alors fourni 4,2 g de β -phényléthylamine passant à $197^{\circ}\text{-}202^{\circ}$: rendement de la distillation : 75,2 0/0. Rendement total de l'hydrogénation en amine primaire distillée : 70 0/0.

c) En doublant encore la quantité de catalyseur (40 g), la vitesse pour les 1.600 premiers centimètres cubes atteint 100 cm³ par minute, et la durée totale de l'hydrogénation est réduite à 52 minutes 1/2.

Masse de chlorhydrate primaire : 7,45 g. Rendement : 96,6 0/0.

Masse de β -phényléthylamine obtenue comme précédemment : 4,5 g. Rendement de la distillation : 77,6 0/0. Rendement total de l'hydrogénation en amine primaire distillée : 75 0/0.

d) Enfin, j'ai employé 11,7 g de nickel actif préparés par moi-même suivant la technique indiquée par MM. Fluchaire et Chambret. La vitesse d'absorption de l'hydrogène a été légèrement supérieure à 50 cm³ par minute pour les 1.700 premiers centimètres cubes, et la réaction a été pratiquement terminée au bout de 1 h. 12.

La masse de chlorhydrate primaire obtenue a été sensiblement la même qu'avec 20 g de catalyseur vieux de 4 ans.

Conclusion.

Des résultats qui viennent d'être exposés, nous pouvons donc conclure que :

1° Dans l'hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel de Raney à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, il importe avant tout de réaliser une vitesse d'absorption de l'hydrogène suffisamment élevée (supérieure à 40 cm³ par minute) pendant la phase de l'opération où cette vitesse reste sensiblement constante, soit pendant l'absorption des sept premiers dixièmes du volume total. Quand cette vitesse atteint 100 cm³ par minute, le rendement, calculé sur le chlorhydrate, est supérieur à 96 0/0 : la production de β -phényléthylamine peut donc être considérée comme ayant lieu quantitativement, ainsi que je l'avais dit lors de mes communications précédentes.

2° Le mode de préparation du catalyseur intervient de façon tout à fait secondaire, et uniquement pour permettre de réduire la quantité de celui-ci nécessaire à l'obtention de ces vitesses d'hydrogénation.

3° Les différences qui semblent exister entre mes résultats et ceux donnés par MM. Fluchaire et Chambret ne sont qu'apparentes, et sont dues à ce que les rendements indiqués par ces auteurs ont été calculés sur l'amine primaire distillée, et non sur le chlorhydrate qui, seul, est stable vis-à-vis de la chaleur.

En effet, si nous tenons compte de ce que la fraction entraînée par l'alcool est, non pas de l'ammoniac, mais de l'amine primaire, et du fait que la distillation de la β -phényléthylamine provoque une disparition de celle-ci de l'ordre de 25 0/0, nous trouvons pour l'opération que ces auteurs décrivent :

Amine primaire restant adsorbée par le catalyseur.....	0,1 g.
Amine primaire entraînée à la distillation de l'alcool	2,6 g.
Amine primaire décomposée par la distillation.....	2,0 g.
Amine primaire effectivement recueillie.....	6,2 g.
SOIT UN TOTAL DE.....	10,9 g.

de β -phényléthylamine obtenu réellement dans l'hydrogénation, et un rendement de 90 0/0 (au lieu de 51,2 0/0), rendement sensiblement égal à ceux que j'ai moi-même obtenus.

12 mai 1942.

Faculté des Sciences de Bordeaux.
Laboratoire de Chimie Minérale
et de Chimie Physique.

ERRATA

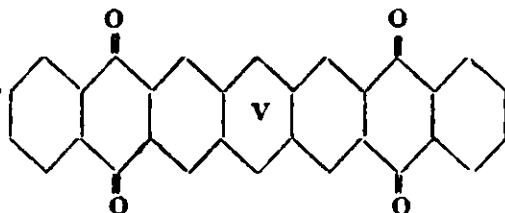
MM. BUU-HOI et P. CAGNIANT, Mémoire N° 11. Sur la *p*-terbutyl α -hydrindone. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 121, 4^e ligne, *p*-terbutyl- α -hydrindone.

au lieu de : $E = 142-124^\circ$, lire : $E_{12} = 142-144^\circ$.

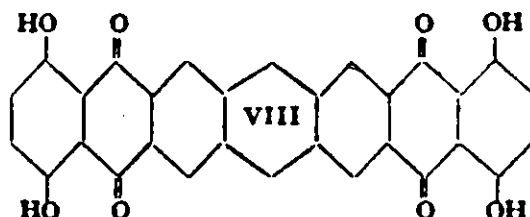
M. Ch. MARSCHALK, Mémoire N° 38. Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 400-404.

p. 400, résumé 2^e ligne, au lieu de : intérieurement, lire : antérieurement.
résumé 12^e ligne, au lieu de : undacène, lire : undécacène.

p. 401, formule V, rectifiée.



p. 403, formule VIII, rectifiée.



M. P. VIÈLES. — Sur les lactamides (d + 1) et actives; *Bull. Soc. Chim.* 1942, 8, 253-254.

page 258, au lieu de : $\text{CH}_2 \cdot \underset{\text{NH}}{\text{CH}}(\text{OH}) \cdot \text{C} \cdot \text{H}_2\text{OH}$, lire : $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}_2\text{OH})=\text{NH}$

BIBLIOGRAPHIE, 5^e série, t. 8, p. 581. *Chimie Organique Biologique* par M. Polonowski et A. Lespagnol (Analyse) :

p. 582, 45^e ligne, au lieu de : cérébrotide lire : cérébroside.

p. 583, 22^e ligne, au lieu de : pépimidiques lire : pyrimidiques.
au lieu de : inuline lire : insuline.

NOUVEAUX COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES INDUSTRIELS

Conférence faite devant la Société Chimique de France

le 27 Février 1942

par M. PIGANIOL.

Il est d'usage de désigner du nom d'arbre acétylénique le tableau des industries dérivées de l'acétylène : cet arbre est aujourd'hui cinquantenaire, puisque c'est en 1892 que Moissan mit au point le procédé pratique de préparation du carbure de calcium au four électrique. Ses branches nombreuses s'étaient développées au cours des années 1900-1910, puis pendant la guerre 1914-1918 : l'industrie utilisait les propriétés d'insaturation de la triple liaison, et parfois la mobilité des hydrogènes acétyléniques ; toutefois, la préparation et l'emploi des homologues de l'acétylène était rare et coûteuse, seul l'heptyne ayant reçu quelques applications en parfumerie. Depuis 1920, les efforts portèrent d'abord sur l'amélioration des rendements de méthodes connues ; des réactions nouvelles, telles que la préparation de l'acétonitrile à partir de l'acétylène et de l'ammoniac, firent une entrée timide dans l'industrie ; vers 1930 l'arbre acétylénique semblait avoir atteint sa limite de croissance : nous avons résumé les méthodes utilisées dans le tableau n° I (pour plus de détails, voir 1), 2).

Mais la découverte de nouveaux modes de condensation de l'acétylène, respectant la triple liaison, permet aujourd'hui de préparer des composés présentant toute la réactivité de l'acétylène, susceptibles de donner par suite naissance à de nouveaux « arbres ». Le but de cette conférence est d'étudier ces réactions nouvelles, les propriétés des produits obtenus et l'intérêt que peuvent présenter certains de leurs dérivés : voici les schémas des réactions envisagées :

- | | | |
|-----|--|--|
| (1) | Acétylène $\rightarrow$ (par polymérisation) | Monovinylacétylène.
Divinylacétylène. |
| (2) | Acétylène + Aldéhydes ou cétones $\rightarrow$ | Ethynylcarbinoles. |
| (3) | Acétylène + Aldéhydes ou cétones + Amines. $\rightarrow$ | Acétyléniques- α -aminés. |

I. — Polymérisation de l'acétylène.

L'acétylène se polymérise dans des conditions très variées : l'action de la chaleur, jointe ou non à celle de catalyseurs tels que l'alumine, certains silicates, des oxydes de métaux lourds, divers charbons actifs, permet d'obtenir un mélange de corps liquides ou solides, à caractère aromatique ; on sait orienter la réaction vers la production prédominante de benzène. D'autres catalyseurs, le cuivre, par exemple, conduisent à des composés amorphes très condensés, à structure aromatique probable. L'action d'agents physiques convenables — UV. (3), effluve HF. (4), rayons X... — permet d'obtenir des polymères amorphes, de structure très différente, probablement en chaîne aliphatique plus ou moins ramifiée, présentant de nombreuses doubles et triples liaisons. En refroidissant des électrodes à -60° , en atmosphère d'acétylène, Mignonac et de Saint-Aunay ont pu préparer les premiers termes de cette polymérisation qui sont (5) :

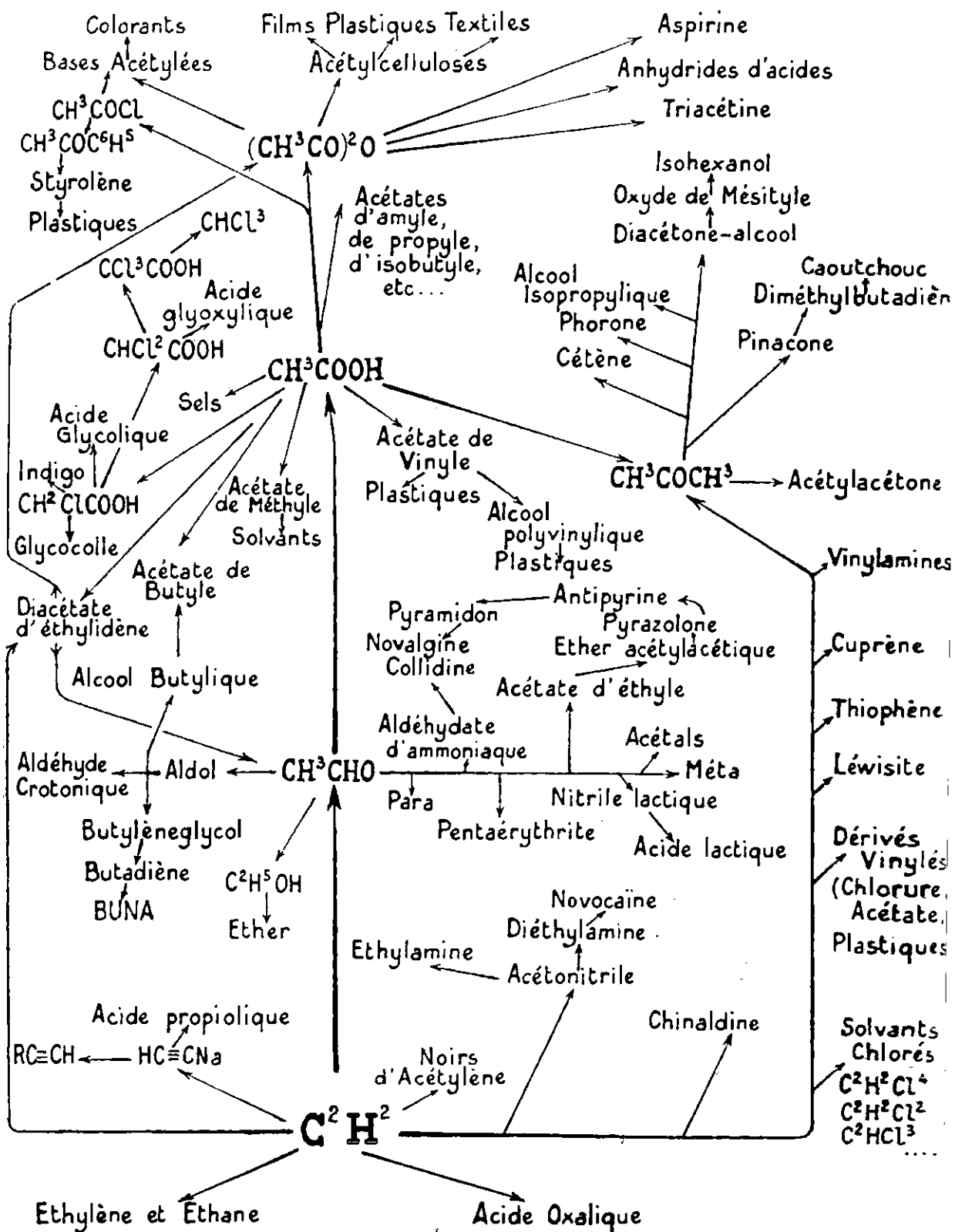


Mais la méthode pratique pour préparer des acétylènes mono- ou di-vinylés est celle de Nieuwland (6) : simple dans la formulation de ses réactions, mais délicate dans sa mise en œuvre, elle fait l'objet d'une importante industrie, maintenant que les difficultés de réalisation pratique ont été levées.

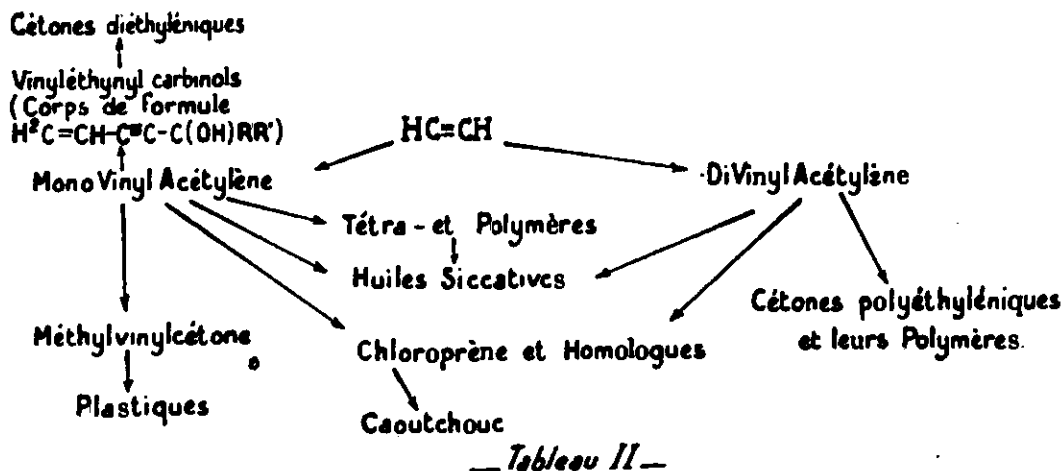
Etude de la réaction. — Découverte dès 1906 par Nieuwland et ses collaborateurs, qui avaient décelé à l'odeur la formation d'un composé nouveau par passage d'acétylène à travers une solution de chlorure cuivreux, la réaction $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow$ mono- ou divinylacétylène n'a pu être rendue régulière et rentable que vingt années plus tard, après qu'eurent été découvertes la nécessité d'opérer en présence d'une solution concentrée de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, la valeur optima du p^h , voisine de 5, l'action favorable des amines de série grasse, ou des sels ammoniacaux. Les brevets, très nombreux, s'attachent à préciser la composition optimale du catalyseur auquel on ajoute souvent un métal en poudre pour

maintenir le cuivre à l'état cuivreux : un catalyseur qui a fait ses preuves est le suivant :

Chlorure cuivreux	500 g
Chlorure d'ammonium	200 g
Poudre de cuivre	50 g
Eau	250 cm ³
ClH concentré.....	15 cm ³



— Tableau I —

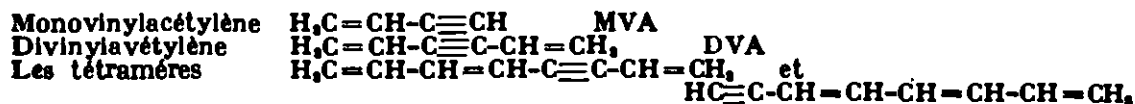


Des expériences de polymérisation du méthyl-2-butynol-2 que nous avons récemment entreprises, nous ont montré que la présence de cuivre métallique augmente la quantité de polymères supérieurs, formant un goudron nuisible à la longévité du catalyseur; il en est de même de la présence de la plupart des corps solides; peut-être est-ce à la suite d'une remarque analogue que fut breveté en Amérique une formule de catalyseur où le réducteur est le chlorure stanneux soluble. Pour ma part, je me borne à filtrer le catalyseur à l'abri de l'air et à opérer en présence d'antioxygènes.

Le procédé peut être discontinu, l'acétylène étant absorbé par le catalyseur, le polymère étant dégagé à chaud après un mûrissement plus ou moins long de la combinaison mixte acétylène-catalyseur: c'est la méthode la plus employée pour préparer le divinylacétylène, qui est d'ailleurs le plus facile à obtenir. Un procédé continu, où le polymère est retiré du mélange réactionnel au fur et à mesure de sa formation, semble préférable pour préparer le monovinylacétylène, que le même milieu catalytique pourrait transformer soit en polymères supérieurs (voir plus loin les formules des tétramères), soit en dérivés halogénés par fixation d'acide chlorhydrique.

L'instabilité de ces polymères en présence d'oxygène (ils deviennent explosifs par formation de peroxydes) a causé de nombreux accidents au début de la réalisation industrielle du procédé; on avait envisagé la construction d'ateliers télécommandés. Mais il semble que l'adjonction d'antioxygènes au milieu catalytique soit suffisante pour éviter ces ennuis.

Les corps obtenus. — Un schéma commode de la réaction suppose la formation d'une molécule d'acétylène activée ou même prédissociée en ions $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ et H^+ : ceux-ci se fixeraient sur une molécule normale en donnant le monovinylacétylène (MVA); par le même mécanisme on conçoit la formation possible des homologues suivants, qui furent effectivement identifiés dans les produits de la réaction:



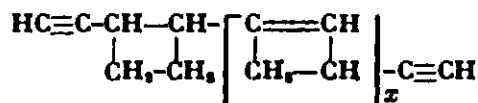
On sait donc actuellement orienter la réaction vers la production quasi unique de MVA ou de DVA. Le premier bout à 5° , le second à $83^\circ,5$ sous la pression atmosphérique. L'intérêt qui s'attache au MVA est dû à sa polymérisation facile, à sa transformation aisée en dérivés du butadiène, aux propriétés que lui confèrent une triple liaison et un hydrogène acétylénique vrai. Le DVA, qui est susceptible également de fournir une gamme étendue de dérivés, n'est cependant utilisé industriellement que pour préparer ses polymères plastiques, élastiques ou siccatifs.

Polymérisation des acétylènes vinyliés. — Le MVA se polymérise suivant trois schémas différents suivant la nature du catalyseur employé: le tableau suivant résume ces réactions.

Type	Catalyseur	Structure du premier terme	Eb ₁₀	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
A	Chlorure cuivreux	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	50°	0,830	1,576
B	Aucun	CH_2-CH_2	50°3	0,873	1,508
C	Acides	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$	54°	0,907	1,545

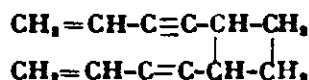
Les polymères supérieurs du type A deviennent insolubles à l'air et se décomposent violemment par la chaleur. Il en est de même des polymères du type B.

Le mélange des polymères du type B est une résine souple faiblement colorée, dont la distillation permet d'isoler le dimère. L'étude des produits de la dégradation oxydante semble prouver l'existence de deux tétramères, de pentamères, le reste (72 0/0) étant constitué par des corps plus condensés. On propose une formule du type suivant pour ces polymères élevés (7).

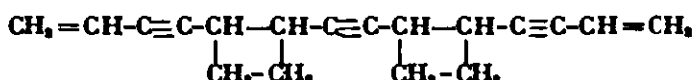


Les polymères du type C ne contiennent pas de triple liaison, ne deviennent pas insolubles par exposition à l'air, et la chaleur les craque en redonnant du styrène : les rendements sont malheureusement encore mauvais ; ainsi le MVA chauffé 6 heures à 105° avec 1 à 10 0/0 d'acide donne environ 15 0/0 de styrène, le reste étant constitué par des résines que la chaleur permet de transformer encore partiellement en styrène (10 à 20 0/0).

Le DVA (8) se transforme à l'air en une gelée souple, contenant de l'oxygène ; elle est dangereusement explosive quand on la chauffe. L'action de la chaleur en l'absence d'air conduit à un corps différent d'aspect et de structure, qui constitue une bonne huile siccativ, de teinte jaune pâle. Elle est formée d'un mélange de polymères dont on a pu isoler le trans-1, 2, divinyléthynylcyclobutane



Un trimère aurait la constitution suivante

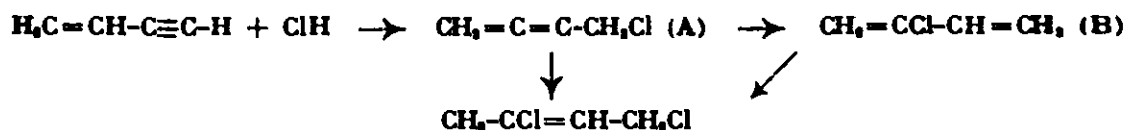


Il semble que seule la double liaison a réagi dans cette réaction : en réalité la similitude que les corps précédents présentent avec les polymères de certains alléniques doit plutôt nous faire penser à la formation intermédiaire d'un système allénique, qui se réarrange après polymérisation en reformant des liaisons acétyléniques et éthyléniques conjuguées.

On sait aussi polymériser en vérité le DVA par l'air sans danger, à condition d'opérer en présence de retardateurs, et à basse température. Le mieux semble être de copolymériser le MVA et le DVA par la chaleur, sans dépasser 100°. L'huile siccativ obtenue est connue commercialement sous le nom de huile SDO, applicable sur les métaux, et en général sur toute surface autre que le verre et l'émail. On peut rendre toxiques ces huiles pour les rendre aptes à la peinture des coques de navires en leur incorporant de l'isopropylnaphtalène ou du dinitrochlorobenzène.

Enfin Calcott et Downing le polymérisent en émulsion dans l'eau et obtiennent un latex analogue au latex naturel, qui est susceptible de se polymériser par la chaleur (à 30° en une semaine) ou par les acides en donnant des produits à haut degré d'élasticité.

Dérivés halogénés des acétylènes vinyllés (9). — Sous l'action du chlorure cuivreux comme catalyseur, ClH se fixe aisément sur le MVA en donnant le chloroprène ou 2-chlorobutadiène-1, 3. En fait il y a d'abord fixation en 1,4 et formation d'un composé allénique, qui se transpose en chloroprène sous l'action prolongée du même catalyseur. La réaction se fait à froid (10 à 20°). Le schéma suivant résume le processus de la réaction :



Le DVA conduit, toujours par addition 1,4, deux fois répétée, au composé $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$; cette addition 1,4 est un phénomène assez général que nous rencontrons par exemple aussi dans la fixation de chlore sur le DVA, fixation qui conduit à $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$, qu'un traitement à la potasse transforme en le composé remarquable suivant (10) :



De tous ces corps, seul le composé B ou chloroprène est industriel. Le corps A est un liquide incolore (Eb : 88°) qui n'a pas tendance à se polymériser ; il peut être conservé pendant des mois, et ne subit aucune altération sous 6.000 atmosphères pendant 45 heures à 100°. Le chloroprène, au contraire, — et c'est ce qui lui confère

un intérêt de premier plan — est très polymérisable, 700 fois plus environ que l'isoprène; on conçoit en effet que la forme ionique $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{Cl}-\text{CH}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$, soit plus fréquente et plus active que celle que donnerait l'isoprène, le caractère polaire de l'atome de chlore étant nettement plus accentué que celui d'un groupe méthyle.

b) La présence d'une triple liaison permet la fixation de réactifs variés et l'obtention de composés intéressants.

L'hydratation par SO_3H_2 et HgO conduit aux cétoles, utilisés, semble-t-il, en Allemagne dans l'industrie des résines synthétiques. Nous avons espéré que ces cétoles pourraient réagir de nouveau sur l'acétylène et nous avons pensé que cette méthode pourrait par récurrence conduire aux polyols polyméthylés; en fait les rendements de l'hydratation et de la condensation avec l'acétylène décroissent quand s'alourdit la molécule, la solubilité des produits rend leur séparation délicate et il semble difficile pratiquement de dépasser le troisième terme de la série. Mais

le composé $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ est d'accès facile par cette voie.

Les bisulfites alcalins, ainsi que les sulfites neutres en présence d'un solvant hydroxylé, se fixent sur la triple liaison en donnant des dérivés mono ou disulfonés aliphatiques, suivant la réaction :



Ces dérivés ont un intérêt pratique grand car ils présentent des propriétés détergentes notables si la chaîne aliphatique sur laquelle sont greffés les groupes sulfoniques est assez longue.

c) La présence de la fonction alcool permet le passage au dérivé chloré correspondant et ultérieurement aux rubènes.

De plus, en présence d'acides dilués, formique de préférence, l'alcool acétylénique s'isomérise en cétone éthylnique : ainsi le méthyl-2 butynol-2 conduit à la méthylisopropénylecétone : $\text{CH}_3=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$. Les rendements de cette transposition sont en général bons, et cette méthode est commode pour préparer les homologues de la méthylvinylecétone, qui pourraient avoir quelques applications dans l'industrie des matières moulées.

Mais le véritable intérêt que présentent les alcools acétyléniques est leur transformation en énynes par déshydratation; l'acétone et l'acétylène, après condensation en méthyl-2-butynol-2, puis déshydratation de ce composé, conduisent ainsi au corps de formule $\text{CH}_3=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$. Ces énynes, par fixation d'hydrogène, d'halogènes, d'hydracides halogénés, d'alcools, sont transformés en butadiènes substitués, dont les doubles liaisons peuvent être activées par des radicaux divers : on peut ainsi préparer le méthylchloroprène, l'isoprène dont c'est la synthèse la plus simple connue, et de nombreux composés polymérisables, encore peu étudiés industriellement, mais dont les possibilités apparaissent très variées. Il semble qu'on peut espérer, par un choix judicieux des substituants, donner aux caoutchoucs dérivés des homologues du butadiène une gamme de propriétés nouvelles intéressantes.

d) Enfin ces alcools sont les composés industriels les plus faciles à préparer, qui contiennent une triple liaison : il est naturel de s'adresser à eux pour étudier et généraliser certaines réactions spécifiques de la fonction acétylénique vraie. Ainsi, on pouvait se demander si le catalyseur au chlorure cuivreux de Nieuwland agirait sur un acétylénique vrai comme sur l'acétylène, en le transformant en un ényne bisubstitué : $2 \text{ R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ donnant $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$.

Salkind, qui s'est attaché à l'étude de cette réaction, déclare obtenir, non l'ényne, mais le diyne $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ (avec $\text{R}=\overset{\text{R}'}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}(\text{OH})-$).

Effectivement la polymérisation des alcools acétyléniques en présence de chlorure cuivreux, et sous l'action oxydante d'un courant d'air, conduit facilement à ces diynes : les rendements sont même excellents si l'on a soin d'effectuer la réaction en milieu ammoniacal, ce qui constitue une amélioration notable de la méthode. Ces glycols-diynes symétriques sont des corps cristallisés, très stables, isomérisables en cétones complexes très oxydables à l'air sous l'action des acides dilués, décomposables par les alcalis anhydres en donnant entre autres produits du diacétylène.

Mais à chaud en l'absence d'air, la polymérisation des alcools acétyléniques a lieu suivant un tout autre processus, et conduit à des résines oxydables thermostables : il est possible d'isoler de faibles quantités d'un dimère auquel nous attribuons provisoirement la formule d'un ényne (par exemple dans le cas du méthyl-2-butynol-2 il se formerait le composé de formule :



De même ces alcools acétyléniques se prêtent bien à la réaction de substitution de leur hydrogène terminal par un atome d'halogène : il semble que ce fait soit dû et auxquels la triple liaison confère naturellement des propriétés telles qu'ils apparaissent comme des agents de synthèse remarquables ; des brevets certes avaient couvert des procédés de fabrication mettant en jeu des dérivés sodés des acétyléniques vrais ou des cétones, ou utilisant des agents condensants variés, tels que l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide, ou le tertibutylate de potassium. Mais ces composés n'ont pu connaître un plein essor industriel que le jour où furent découvertes des méthodes simples et rentables de condensation des cétones et des acétyléniques vrais, schématisées comme suit :



L'acétylène est le plus souvent employé ; ($R = H$) la méthode peut conduire alors à des proportions importantes, prépondérantes dans certaines conditions, du glycol acétylénique de formule :



a) Méthode catalytique (12) : c'est la méthode brevetée par l'I.G. Farbenindustrie. Elle consiste à faire réagir une cétone ou un aldéhyde avec un composé acétylénique vrai, en présence de chlorure cuivreux, ou mieux d'acétylure cuivreux, contenant une faible quantité d'acétylure d'argent. La réaction a lieu à une température voisine de 100° , sous pression s'il s'agit d'acétylène, qu'il est alors avantageux de diluer dans un gaz inerte (azote, hydrogène...) pour éviter les explosions. Les rendements sont bons si on les rapporte à la quantité de cétone ou d'aldéhyde employée, mais souvent plus faibles si on les rapporte à la quantité totale de produits mis en œuvre, dont on récupère toujours une partie non transformée.

Exemples : 880 parties d'acétone conduisent à 21 parties de glycol, et 70 d'alcool ; les rendements sont donc ici faibles par rapport à la cétone mise en œuvre, malgré l'adjonction de potasse qui facilite la réaction. De même l'aldéhyde formique conduit au butyne diol 1,4 avec un rendement de 90 0/0 par rapport à l'aldéhyde mise en œuvre.

b) Méthode russe (brevet Gambarian et Kazarian) (13) : elle consiste à traiter une suspension de carbure de calcium en poudre et de potasse dans l'éther par la cétone, à froid. Cette méthode est commode, mais les rendements sont faibles, par suite de la lenteur de la réaction entre la phase solide et la phase liquide.

c) Méthode française (brevet Alais, Frogès et Camargue) : elle consiste à traiter la cétone en solution dans un solvant particulier, tenant en suspension de la potasse anhydre et pulvérisée, par un courant d'acétylène gazeux, en maintenant une agitation énergique du milieu réactionnel. Les rendements sont souvent excellents, et le choix judicieux de la température et des concentrations permet d'obtenir le glycol ou l'alcool presque pur. Les solvants utilisés sont des éthers ou des acétals, dont les valences supplémentaires de l'oxygène doivent être actives (acétal cyclique du glycol, etc.). Malheureusement, cette méthode, comme la précédente ne permet pas d'employer des aldéhydes, ou des cétones insaturées, que la potasse résinifie. Nous avons trouvé cependant que l'on pouvait obtenir le phényl-1 propynol-1 à partir de l'aldéhyde benzolique avec un rendement satisfaisant en refroidissant énergiquement le ballon à réaction, et en utilisant une potasse aussi anhydre que possible.

Nos expériences ont montré en outre que cette méthode qui s'applique bien à l'acétylène et aux composés dans lesquels la triple liaison est activée (phényl-acétylène, vinylacétylène) réussit également avec un acétylénique normal comme l'heptyne vrai.

Cette condensation est d'ailleurs réversible, et un traitement à la potasse anhydre, à chaud, régénère la cétone de départ, en dégageant l'acétylène. Dans le cas d'un glycol, il est possible de faire porter la coupure sur une seule extrémité de la triple liaison et d'arrêter la dégradation à l'alcool acétylénique :



il suffit de remplacer la potasse par la baryte anhydre, ou certains oxydes de métaux alcalinoterreux, de magnésium, etc. Inversement, il est possible de passer de l'alcool au glycol en chauffant son dérivé sodé pendant plusieurs heures (18 heures à 65° , 6 heures à 100°) ; il se dégage de l'acétylène et le glycol est formé avec un rendement excellent.

Propriétés des alcools acétyléniques.

a) La présence d'un hydrogène acétylénique permet de préparer des dérivés magnésiens ou sodés, point de départ de nombreuses synthèses : citons ici celle de l'alloocimène par M. Lozach.

Bref, le chloroprène (Eb : $59^\circ,4$) présente une structure érythrénique, prouvée

par sa combinaison facile avec l'anhydride maléique et la naphthoquinone, activée par la présence d'un atome de chlore en 2. Sa polymérisation facile (11), objet de nombreux brevets, est accélérée par les peroxydes, et conduit à un polymère α plastique utilisé pour préparer des caoutchoucs synthétiques, et connu commercialement sous le nom de Duprène aux États-Unis, et de Sovprène en U. R. S. S. Une polymérisation ultérieure le transforme en un polymère μ élastique. On connaît également deux autres polymères, dénommés β et ω .

Le polymère β se forme en présence d'antioxygènes (catéchol, pyrogallol). Son poids moléculaire est double de celui du chloroprène, et sa structure ainsi que ses propriétés l'apparentent aux terpènes : il se formerait à partir du chloroprène comme le limonène se forme à partir de l'isoprène. Il n'a plus tendance à se polymériser par la suite.

Le polymère ω , de structure encore hypothétique, granuleux, se forme par polymérisation très lente à froid en présence de retardateurs ; il n'a pas d'intérêt pratique actuel.

Le polymère α se forme par abandon à l'air du chloroprène à la température ordinaire ; dès que sa concentration dépasse 25 0/0, il commence à se transformer en polymère μ . On sait s'arrêter à ce premier stade, soit en contrôlant soigneusement la réaction, qui s'effectue parfois en une seule étape à partir de l'acétylène, soit en l'isolant par dissolution dans un solvant approprié (benzène).

Cette polymérisation, très influencée par la catalyse, est une réaction en chaîne ; la macromolécule est formée par la répétition du motif.



Le polymère μ résulte vraisemblablement de la soudure des chaînes de type α qui aboutit à la formation d'un réseau à 3 dimensions qui a perdu sa plasticité. Ce phénomène est analogue à la vulcanisation, qui peut s'effectuer dans ce cas par la chaleur seule, sans l'obligatoire présence du soufre. Elle peut aussi se réaliser en émulsion : ainsi le chloroprène, mis en émulsion dans un égal volume d'eau, contenant 2 0/0 d'oléate de soude, en refroidissant, pour enlever les calories que produit ce changement d'état, se polymérise aisément en quelques heures. On peut retarder cette transformation par l'iode, le catéchol, les antioxydants, les alcalis. On sait protéger l'émulsion par certains colloïdes auxiliaires, tels que la caséine, l'albumine. L'émulsion ainsi stabilisée est très facilement coagulée par la chaleur ou les acides.

Le caoutchouc ainsi préparé présente les avantages suivants sur le produit naturel :

a) Il ne gonfle pas autant que la gomme dans les dérivés du pétrole, dans les hydrocarbures aromatiques, dans le tétrachlorure de carbone. L'acide oléique, toutefois, a le même effet gonflant sur la gomme et sur le duprène, mais ce dernier conserve alors plus de souplesse et d'élasticité ;

b) Le soufre n'est pas essentiel pour la vulcanisation, d'où la suppression possible de toute odeur ;

c) Il est moins perméable aux gaz, et par suite plus résistant à l'ozone. Sa résistance aux agents chimiques est d'ailleurs en général sensiblement supérieure à celle du caoutchouc naturel ;

d) Il perd moins vite sa résistance à l'abrasion quand la température croît ;

e) Il semble beaucoup plus résistant à la flexion prolongée.

Tous ces avantages confèrent à ces caoutchoucs un avenir brillant, et le tonnage de leur production s'accroît sans cesse.

Autres dérivés du MVA. — Ce corps très réactif permet de multiples synthèses qui ne semblent pas encore sorties du domaine du laboratoire.

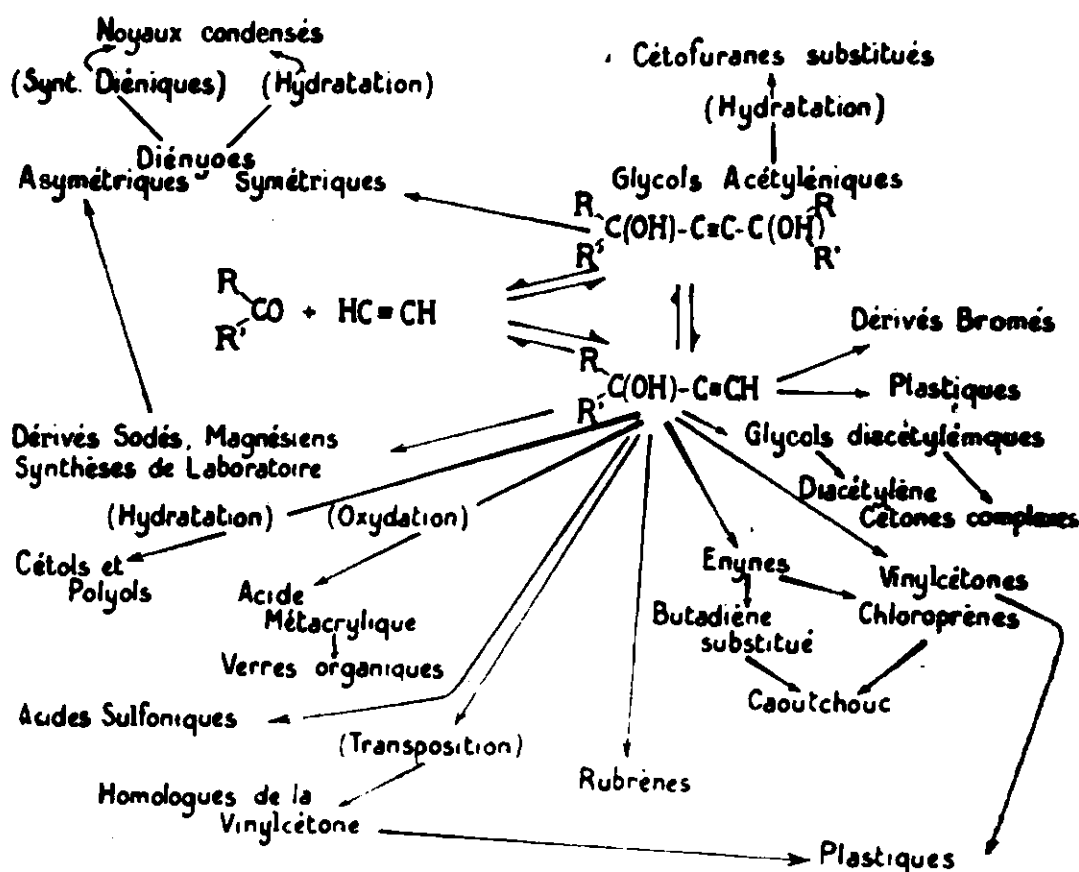
L'hydrogénation le transforme en butadiène, mais le procédé est trop coûteux. L'hydratation le transforme en méthylvinylcétone, que l'on peut condenser avec l'aldéhyde formique, l'hexaméthylène tétrammine, le méthylal, la diméthylolurée. Cette condensation, effectuée en milieu acide ou neutre, conduit à des solutions visqueuses ou à des sirops par évaporation du solvant. Ces sirops se transforment en résines moulables, intéressantes par leurs propriétés diélectriques, dès que l'on passe en milieu alcalin.

Enfin on peut fixer les alcools suivant la technique de Nieuwland et surtout le faire réagir sur les cétones, pour préparer les vinyléthylcarbinols.

II. Les éthynylcarbinols.

Préparation. — Trois méthodes principales permettent de préparer industriellement ces composés, qui sont les corps acétyléniques les plus faciles à obtenir, à leur bonne solubilité dans l'eau, qui leur permet de réagir facilement avec les solutions d'hypohalites alcalins. Nous étudions actuellement l'action de la potasse, de certains sulphydrates, des phénates alcalins, sur ces dérivés qui présentent le

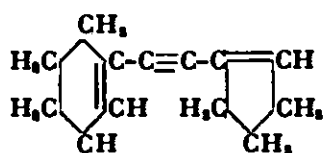
Alcools Acétyléniques et leurs Dérivés



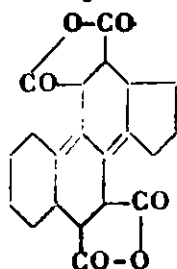
— Tableau III —

groupement fonctionnel $>C(OH)-C\equiv C-X$, X représentant un atome d'halogène.

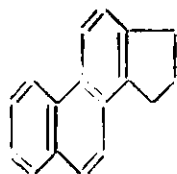
Propriétés des glycols acétyléniques. — La dehydration de ces corps permet d'obtenir les diénynes, qui peuvent être les premiers termes des synthèses de molécules à noyaux condensés : Ainsi le composé :



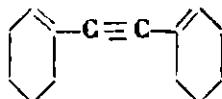
fixe deux molécules d'anhydride maléique en donnant le composé (14).



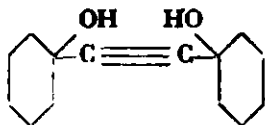
qui perd ses groupes carboxyles sous l'action de la chaleur, en se transformant en



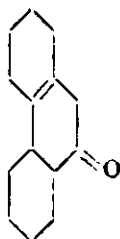
De même le carbure :



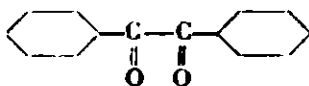
obtenu par deshydratation (SO_3H , 40 0/0) du glycol :



préparé en condensant la cyclohexanone et l'acétylène, conduit par cyclisation en présence d'acide formique à 85 0/0 au composé suivant :

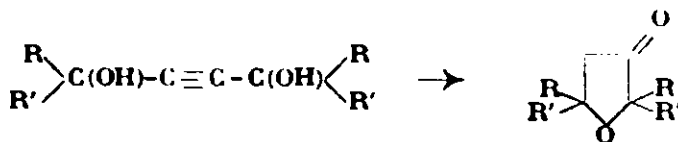


L'action directe de l'acide formique sur le glycol conduirait au contraire à la dicétone de structure :

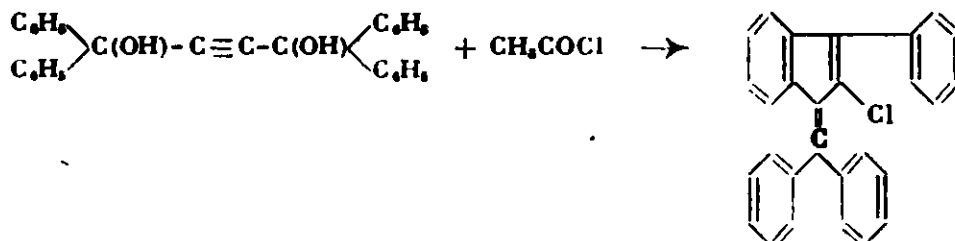


d'où la nécessité d'opérer en deux temps, en déshydratant d'abord par l'acide sulfurique, puis en traitant par l'acide formique.

Enfin la cyclisation de ces glycols peut se faire par élimination d'une molécule d'eau entre les deux fonctions alcools : il faut, pour que cette réaction devienne possible, que la chaîne carbonée perde la rigidité que lui confère la présence d'une triple liaison ; par exemple, la fixation d'halogènes peut conduire, à côté du composé linéaire normalement attendu, à des proportions importantes de composés furaniques ; ainsi le tétraméthylbutynediol $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, donne par bromuration un mélange des composés furaniques et acycliques, tandis que le tétraphénylbutynediol conduit presque uniquement au tétraphényldibromofurane. Par ioduration les glycols tertiaires donnent uniquement, les glycols secondaires surtout, le dérivé furanique. D'autre part, on peut faire disparaître la rigidité due à la triple liaison en hydratant celle-ci : telle est la méthode qui a permis à M. Dupont de préparer et d'étudier les cétofuranes



L'action de certains réactifs peut conduire d'ailleurs à des molécules plus complexes : nous mentionnerons seulement la réaction suivante (16) :



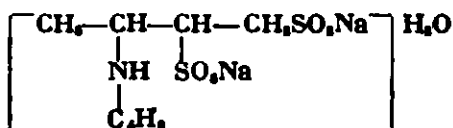
III. Les amines acétyléniques.

La condensation de l'acétylène ou de ses homologues avec des aldéhydes, ou des cétones, en présence d'ammoniac, ou d'amines, sous l'influence d'un catalyseur à base de chlorure ou d'acétylure cuivreux conduit à la formation d'acétyléniques α -aminés ; dans le cas des cétones, la présence de potasse ou d'alcoolate de sodium facilite considérablement la réaction

Exemples de composés obtenus :

Amine	Aldéhyde ou cétone	Composé acétylénique	Résultat
Diméthylamine	Acétone	Acétylène (sous pression)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
—	Aldéhyde formique	—	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$
Dibutylamine	—	—	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

Ces composés peuvent fixer une puis deux molécules de bisulfite alcalin (18), et conduire à des corps amphotères, dont une extrémité de la molécule possède un caractère polaire très marqué : de tels corps sont des détersifs intéressants, par leurs propriétés émulsives d'une part, et d'autre part par leur emploi possible en milieu alcalin ou acide; tel est



Enfin ces corps peuvent se polymériser ou se condenser avec d'autres molécules, et permettent de préparer des résines nouvelles; ceci peut avoir lieu au cours même de la préparation de l'amine acétylénique : ainsi la diméthylolurée, traitée par l'acétylène en présence de chlorure cuivreux se transforme en une résine très élastique, soluble dans l'éther monométhylrique du glycol. Abandonnée à l'air elle se transforme en un produit dur insoluble. Le monomère initialement formé est probablement la N-oxyméthyl-N'- ω -propyne-urée.

Cet aperçu rapide des possibilités nouvelles de l'industrie des composés acétyléniques accroît l'intérêt qui s'attache à produire l'acétylène au plus bas prix : la synthèse au moyen du carbure de calcium est coûteuse; il faudrait trouver un procédé pour récupérer l'énergie qui s'évapore dans l'atmosphère sous forme d'oxyde de carbone. Par ailleurs, l'effort des chercheurs se porte sur les perfectionnements possibles des méthodes récemment brevetées en Allemagne et aux États-Unis, méthodes dont les principes avaient été déjà clairement formulés par Berthelot de 1860 à 1865. La synthèse directe dans l'arc électrique, la préparation par pyrogénéation thermique ou électrique du méthane, les méthodes de combustion incomplète des hydrocarbures fournissent un gaz dilué dans des hydrocarbures moins réactifs, méthane, éthylène, mélangés d'hydrogène, qui se prête bien aux synthèses que nous avons étudiées dans cette conférence. Le gaz, après réaction, exempt d'acétylène, peut servir comme combustible : c'est là un aspect nouveau de la rentabilité des industries de l'acétylène; enfin, la découverte de nouveaux solvants sélectifs, tels le cellosolve, ou éther monoéthylrique du glycol, permettent d'extraire dans un état de pureté remarquable l'acétylène de mélanges gazeux complexes : les coefficients d'absorption relatifs pour l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, l'hydrogène, sont entre eux comme 24000, 4100, 3700, 460, 1, ce qui permet l'obtention de fractions H_2 et C_2H_2 très pures.

Bref, des réactions nouvelles, ouvrant un champ très vaste de synthèses variées, viennent de rajeunir le vieil arbre acétylénique : c'est toute une forêt qui s'élève à son pied; la France, riche en houille blanche, développera avec intérêt ces méthodes, et, nous souvenant que c'est dans notre pays que fut découvert par Berthelot, puis étudié par maint chercheur le gaz acétylène, nous aurons confiance dans leur avenir et dans leurs succès.

- (1) NICODEMUS, *Z. für Angewandte Chemie*, 1936, p. 787. — (2) NICODEMUS, *Osterr. Chem. Z.*, 1936, 89, 182. — (3) LIVINOSTONE, H. SCHIFFLETT, *J. Phys. Chem.*, 1934, 38, 877. — (4) JACKSON, NORTHALL-LAURIE, *Proc. Chem. Soc. London*, 1906, 33, 155. — (5) MIGNONAC, DE SAINT-AUNAY, C. B., 1929, 188, 959. — (6) NIEUWLAND, CALCOTT, DOWNING, CARTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4197. — (7) DYKSTRA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1625. — (8) CUPERY, CAROTHERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1167. — (9) ELLIS, *The Chemistry of Synthetic Resins*, New-York, 1935, 1, 154. — (10) COFFMANN CAROTHERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2040. — (11) CAROTHERS, WILLIAMS, COLLINS, KIRBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4203. — (12) I. G. FARBENINDUSTRIE, B. F., 841.500. — (13) GAMBARIAN, KAZARIAN, B. R., 41.516. — (14) BUTZ, GADDIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 995. — (15) MARVEL ET COLLABORATEURS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1936. — (16) BERNFELD, Thèse de l'Université de Genève (Leipzig, 1937). — (17) I. G. FARBENINDUSTRIE, B. F. 839.875. — (18) I. G. FARBENINDUSTRIE, B. F. 858.185.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société Chimique de France. Section de Montpellier.

SÉANCE DU 17 AVRIL 1942.

Présidence de M. VIÈLES, président.

Le dosage du cuivre dans les produits alimentaires et les matières biologiques.

J. DELGA après un rappel des méthodes généralement utilisées pour le microdosage du cuivre expose la méthode qu'il a mise au point pour déterminer cet élément dans les matières alimentaires et les milieux biologiques.

S'inspirant des travaux de M^{me} et M. MOUSSERON, il a mis au point pour le dosage du cuivre en solution pure la méthode dont le principe est le suivant :

- 1° Précipitation du cuivre par le ferrocyanure de potassium;
- 2° Lavage du précipité par centrifugation avec une solution de nitrate de potassium;
- 3° Décomposition du ferrocyanure de cuivre par l'azotate d'argent suivant la réaction :



L'excès d'azotate d'argent est dosé au moyen du sulfocyanure de potassium en milieu nitrique et en présence d'alun de fer.

1 cm³ de solution N/100 d'azotate d'argent correspond à 0,212 mg de Cu.

Pour l'isolement du cuivre J. DELGA propose la méthode suivante :

Le liquide acide provenant de la minéralisation de la substance ou de la dissolution de ses cendres est introduit dans un tube à centrifuger additionné de 10 à 15 mg de chlorure mercurique porté au bain-marie et soumis à l'action d'une solution d'hyposulfite de sodium à 5 0/0.

Le précipité de sulfure de mercure qui s'est formé a entraîné tout le cuivre. Après lavage par centrifugation avec de l'eau chlorhydrique il est dissous dans quelques gouttes d'eau régale. La solution évaporée au bain-marie est calcinée pour éliminer le mercure. Le cuivre est après dissolution dosé suivant la technique décrite ci-dessus.

Cette technique permet de doser rapidement au moyen de réactifs courants et avec une erreur généralement inférieure à 2 0/0 des quantités de cuivre très faibles (jusqu'à 0,02 mg). Elle peut être notamment appliquée au dosage du cuivre contenu normalement chez les êtres vivants.

Sur la lumière diffusée par les milieux troubles.

MM. E. CANALS et P. PEYROT ont entrepris l'étude de l'intensité et de la polarisation de la lumière diffusée par les suspensions dans l'eau de composés chimiques insolubles à de très faibles concentrations.

Ils décrivent le montage réalisé sur lequel on peut déterminer, en même temps l'intensité relative et le facteur de dépolarisation. L'appareil de mesure de l'intensité lumineuse consiste dans un photomètre sans écran diffusant. On compare à l'aide d'un cube de Lummer la lumière diffusée par le milieu à l'éclat de la source lumineuse que l'on a réduit dans un rapport déterminé. Le système de réduction est constitué par l'ensemble de deux polariseurs fixes et d'un polariseur mobile. Dans ce qui suit les intensités seront exprimées en unités arbitraires. Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée est mesuré par la méthode de Cornu (prisme biréfringent et Nicol mobile).

La source lumineuse est constituée par une lampe à vapeur de mercure et on opère avec des longueurs d'onde déterminées par un jeu d'écrans colorés.

Les essais qui suivent ont été faits par une lumière incidente correspondant aux radiations verte et jaune de l'arc à mercure et à une température voisine de 12°.

Les premiers résultats obtenus concernent : 1° Des émulsions de résine mastic dans l'eau; 2° Des précipités de sulfate de baryum dans l'eau.

1° Les suspensions de résine mastic sont obtenues par précipitation d'une teinture alcoolique dans l'eau distillée. Pour une suspension contenant environ 0,13 mg/cm³ de mastic et contenant des particules d'un diamètre inférieur à 1 μ , l'intensité $(1 + i) = 113$; le facteur de dépolarisation $c = 0,032$. Les variations de l'intensité et du facteur de dépolarisation, en fonction des concentrations sont linéaires. Les valeurs les plus faibles trouvées expérimentalement sont, pour $c = 0,013$ mg/cm³, $(1 + i) = 11,0$ et $c = 0,013$. La lumière diffusée par des particules homogènes et sphériques est presque totalement polarisée;

2° Les suspensions de sulfate de baryum sont obtenues par précipitation de solutions de sulfate de potassium par un excès (2,5 fois la quantité théorique) de solution de chlorure de baryum, à $p_H = 1,7$.

En partant d'un même précipité de sulfate de baryum de concentration 0,47 mg/cm³ et en le diluant dans l'eau distillée jusqu'à la concentration de 0,015 mg/cm³, on constate que l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la concentration et que le facteur de dépolarisation croît linéairement avec la concentration (limites extrêmes pour $e = 0,232$ et 0,135). Ces résultats sont analogues aux précédents.

Si l'on fait maintenant varier la concentration d'une suspension de sulfate de baryum par mélange de réactifs plus ou moins dilués au préalable (limites 0,19 à 0,023 mg/cm³). Dans ces limites, l'intensité de la lumière diffusée est sensiblement proportionnelle à la concentration; par contre, le facteur de dépolarisation *augmente très rapidement avec la dilution*; il passe de 0,282 pour la concentration la plus forte à 0,644 pour la concentration la plus faible. Résultat inverse du précédent.

Pour une même concentration du sulfate de baryum ($c = 0,06$ mg/cm³) obtenue en partant de réactifs de concentrations différentes (solutions de sulfate de potassium N/10 à N/2000) les mesures montrent que l'intensité de la lumière diffusée est très variable (de 6,1 à 16,6); de même le facteur de dépolarisation varie de 0,499 à 0,114. Ces variations sont liées à l'aspect microscopique du précipité. Celui-ci, en effet, présente des formes différentes selon la concentration des réactifs d'obtention: petits cristaux tabulaires (3 à 5 μ), grosses macles cristallines (6 à 20 μ), grains de sable (1 μ).

Ces premiers essais montrent combien les dosages néphélométriques peuvent être sujet à des erreurs graves, la forme des particules intervenant dans la diffusion de la lumière.

Action du gaz sulfureux sur le magnésium; par M. P. RÉMY-GENNETÉ.

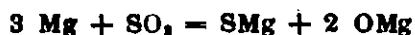
On sait que le magnésium enflammé introduit dans une atmosphère de gaz sulfureux continue à y brûler. Cette expérience de cours classique réussit assez mal avec un ruban de magnésium, très bien, par contre, avec de la poudre de magnésium préalablement enflammée dans un têt en terre.

L'auteur s'est demandé à quelle température commence la réduction du gaz sulfureux par le magnésium et il a cherché à la déterminer au moyen de la technique déjà utilisée dans des travaux antérieurs (voir ce bulletin, avril 1939, p. 613).

Le métal est donc redistillé dans le vide et condensé sur un réfrigérant en quartz; le magnésium vierge de tout contact avec l'air est exposé *in situ* à l'action du gaz sulfureux pur et sec; l'eau du réfrigérant a été enlevée et un couple de nichrome a été placé dans l'intérieur du réfrigérant. Dès l'introduction du gaz sulfureux, on constate un léger mouvement thermique et, dès la température ordinaire, se manifeste une absorption. Pour un poids de 8 g de magnésium, on constate une absorption de 6 cm², 7 en 10 minutes, 40 cm² en 4 heures: phénomène de surface qui est presque toujours de règle avec les métaux redistillés dans le vide.

Si maintenant le magnésium est chauffé progressivement, on observe une réaction vive et une absorption totale instantanée du gaz sulfureux remplissant l'appareil. Le couple indique alors une température de 295°. Ainsi donc, il y a réduction vive du gaz sulfureux par le magnésium aux environs de 295°.

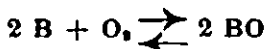
Le magnésium se combine à l'oxygène et au soufre en donnant du sulfure et de la magnésie.



Un dosage du soufre a permis de se rendre compte que tout le soufre de l'anhydride sulfureux se retrouve à l'état de sulfure.

Théorie du couple catalyseur en catalyse hétérogène; par LÉON GAY et RAYMOND LAURIE.

Les auteurs s'efforcent d'élucider le mécanisme de la catalyse hétérogène d'une réaction entre constituants gazeux, avec catalyseur solide. Ils établissent leur « théorie du couple catalyseur » en prenant comme exemple, les catalyseurs d'oxydo-réduction à phases solides (B-BO) qui permettent l'oxydation de (A) suivant les trois réactions d'équilibre:



A moins de frottements chimiques trop énergiques, la catalyse se poursuit *sûrement* tant que les pressions des gaz en réaction n'égale pas celles pour lesquelles l'un des deux équilibres ou le couple catalyseur intervient, serait le premier atteint. Au point de vue de la règle de Berthollet ou mieux de l'Energétique, les deux phases B et BO coexistent seulement le long de la courbe frontière des domaines de stabilité de chacune des deux phases. Une phase solide pratiquement pure est susceptible d'exercer une action catalytique notable quand elle acquiert, dans les conditions considérées, un état suffisamment voisin de celui qui correspond à son équilibre avec une seconde phase solide. L'action catalytique de la phase solide restée stable, n'est épuisée que bien au delà du moment où est atteint l'un des deux équilibres du couple avec les constituants gazeux en réaction. En particulier, dans un intervalle de températures situé de part et d'autre de celle définie par l'intersection des trois courbes représentatives des trois systèmes précités, ce solide peut être un catalyseur complet dont l'action se poursuit tant que l'équilibre définitif d'oxydation de A n'est pas atteint. Hors de cet intervalle, il se comporte comme un catalyseur incomplet.

Cette théorie concilie les théories chimiques basées sur l'absorption et les théories physiques de l'adsorption, grâce à l'introduction de la notion de structure privilégiée localisée dans la couche de passage entre le catalyseur solide et l'atmosphère qui l'entoure.

Classement chimique des divers catalyseurs solides;
par LÉON GAY et RAYMOND LAUTIÉ.

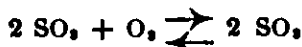
Les auteurs ont appliqué leur « théorie du couple catalyseur » au choix des catalyseurs d'oxydation de l'anhydride sulfureux. L'emploi systématique de leur relation générale :

$$\log Kp = \Delta N (7,5) \pm 1,5 - \frac{Qp}{4,6.T}$$

entre la constante d'équilibre Kp à pression constante, exprimée en atmosphère, et la quantité de chaleur absorbée Qp par la réaction à la température absolue T , avec ΔN représentant l'accroissement de molécules gazeuses, leur a permis de déterminer les conditions d'équilibre entre les divers couples considérés et l'atmosphère gazeuse de composition initiale :



dans laquelle l'équilibre :



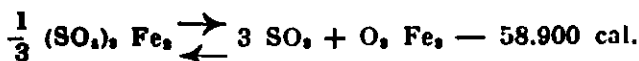
est pratiquement réalisé sous une atmosphère et en particulier de calculer avec une approximation suffisante leurs températures privilégiées d'équilibre. En confondant ces dernières avec les températures optima de catalyse, on classe les couples catalyseurs d'après les chaleurs de réaction Qp des équilibres, qu'ils donnent avec les constituants O_2 , SO_2 ou SO_3 . L'étude des conditions de stabilité et de métastabilité de ces divers équilibres indique ceux qu'on peut retenir. Un tel classement a été effectué sur des couples d'oxydo-réduction du type (B-BO); du type sulfate-oxyde; du type sulfate-sulfate. Par contre, ceux dans lesquels interviennent un sulfite (sulfite et oxyde ou sulfite et sulfate) doivent être éliminés. Ce classement ne concorde que de loin avec celui déduit de l'expérience. Les graves discordances constatées s'expliquent par la formation des complexes.

La chimie de la catalyse, chimie des complexes;
par LÉON GAY et RAYMOND LAUTIÉ.

Étudiant l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence du fer, les auteurs montrent la discordance manifeste qui existe entre les tensions de dissociation du sulfate ferrique calculées à partir de

$$\log P (\text{SO}_3) = 7,5 \pm 1,5 - \frac{58.900}{T}$$

d'après l'équilibre :



et celles déterminées directement :

$$\log P (\text{SO}_3) = 6,39 - \frac{31.000}{T}$$

indiquant à 600° un rendement d'environ 75 O/O, en accord avec la pratique indus-

trielle qui admet 73 0/0 vers 610°. Il se forme donc non pas le sulfate et l'oxyde ferrique mais un sulfate et un complexe : un sous sulfate $m\text{SO}_4, n\text{O}_2, \text{Fe}_2$ avec $\frac{m}{n} < 3$. L'étude chimique des sulfates ferriques conduit à $0,5 < \frac{m}{n} < 2,5$. Les conclusions sont analogues pour les composés du vanadium, du chrome et du platine, avec en plus la possibilité de solutions solides qui accentuent l'activité des catalyseurs.

En résumé, la Chimie de la Catalyse doit être rattachée à celle des complexes.

Hydrolyse du chlorure d'aluminium et du sulfate d'aluminium;
par MM. E. CARRIÈRE et Pascal FAURE.

Voir le Mémoire du *Bulletin*.

SÉANCE DU 23 AVRIL 1942.

Présidence de M. VIÈLES, président.

Esters alcozycarbonyllactiques; par M. Pierre VIÈLES.

Par condensation de l'acide lactique et du chlorocarbonate de méthyle dans le chloroforme, en présence de diméthylaniline, E. FISCHER et H. O. L. FISCHER ont obtenu l'acide méthoxycarbonyllactique (ou propanoïque-oxy-2-méthanoate de méthyle (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 47, 777).

L'auteur a préparé des dérivés analogues par combinaison des esters lactiques sodés avec le chlorocarbonate d'éthyle, dans l'éther anhydre et, en particulier les combinaisons :



à partir des lactates d'éthyle ou de méthyle *d. l.* et *d. (-)*.

Composé (I) : $E_{25} = 126^\circ$ $d_{18} = 1,084$ $n_{18}^D = 1,4117$ $A_{18} = 88,7 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$

$[\alpha]_D^{18} = 15^\circ,65$ $\frac{\alpha_1}{\alpha_D} = 0,891$ $\frac{\alpha_1}{\alpha_V} = 1,607$ P. rot. mol. $[M]_D^{18} = -8^\circ,24$

Composé (II) ; $E_{25} = 128^\circ$ $d_{18} = 1,073$ $n_{18}^D = 1,4140$ $A_{18} = 83,0 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$

$[\alpha]_D^{18} = -45^\circ,96$ $\frac{\alpha_1}{\alpha_D} = 0,8903$ $\frac{\alpha_1}{\alpha_V} = 1,599$ $[M]_D^{18} = -26^\circ,11$

Les données polarimétriques relatives aux esters actifs, rapprochées de celles concernant les diesters méthyldiglycoliques ou dilactyliques (*Bull. Soc. Chim.* (V), 3, 937) montrent que, pour tous ces esters, la dispersion rotatoire conserve sensiblement la même valeur. Par contre, les pouvoirs rotatoires moléculaires des dérivés ci-dessus décrits ne peuvent être reliés à ceux des méthyldiglycolates correspondants par application de règles de superposition.

Sur l'obtention du l-cyclohexanoyl 1-méthylaminoéthane; par M^{lle} Germaine CAUQUIL.

La méthode Darzens et Rost (*C. B.*, 153, 772) appliquée à l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure de propionyle agité et refroidi à -10° a donné l'éthylcyclohexylcetone avec un bon rendement. ($E_{b17} = 84^\circ\text{-}85^\circ$; $D_{15} = 0,9415$; $n_D^{15} = 1,45653$; semicarbazone $F = 150^\circ$; oxime $F = 73^\circ$).

La méthode de Biaisé au propionitrile s'est révélée inférieure, le rendement étant environ le 1/5^e du précédent.

Sharwin (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 30, 2864) avait déjà obtenu ce composé à partir du zinc-éthyle et du chlorure d'hexahydro benzoyl.

L'éthylcyclohexylcetone ou l-cyclohexanoyl éthane réagit en solution benzénique avec le brome pour donner le l-cyclohexanoyl-1-bromoéthane liquide dont les vapeurs irritent les muqueuses ($E_{b11} = 115^\circ$ avec commencement de décomposition).

La méthylamine réagit avec le dérivé bromé en donnant le l-cyclohexanoyl 1-méthylamino-éthane. Cette base se résinifie assez rapidement plusieurs de ses sels sont huileux : chlorhydrate, acétate, benzoate, etc.

Le tartrate neutre $F = 177^\circ$ a pu être isolé et purifié par cristallisation dans l'alcool. L'étude de ses produits d'hydrogénation est en cours.

Synthèse de l'acide β -pseudobutylhydrocinnamique;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. G. TSATSAS.

L'obtention des deux stéréoisomères de l'acide β -pseudobutylcinnamique a amené les auteurs à effectuer la synthèse de l'acide β -pseudobutylhydrocinnamique qui permettra d'identifier définitivement les composés précédemment isolés.

Le magnésien du chlorure de butyle tertiaire réagit avec l'aldéhyde benzolque (Lepin) pour donner le phényl-pseudobutyl-carbinol, dont l'ester bromhydrique en solution alcoolique réagit avec le malonate d'éthyle sodé et donne avec un très bon rendement l' α -pseudobutylbenzyl-malonate d'éthyle :

$E_b = 180^{\circ}\text{--}182^{\circ}$; $D_4^{20} = 1,0495$; $n_D^{20} = 1,4942$; RM: calculé = 85,03, trouvé = 84,90

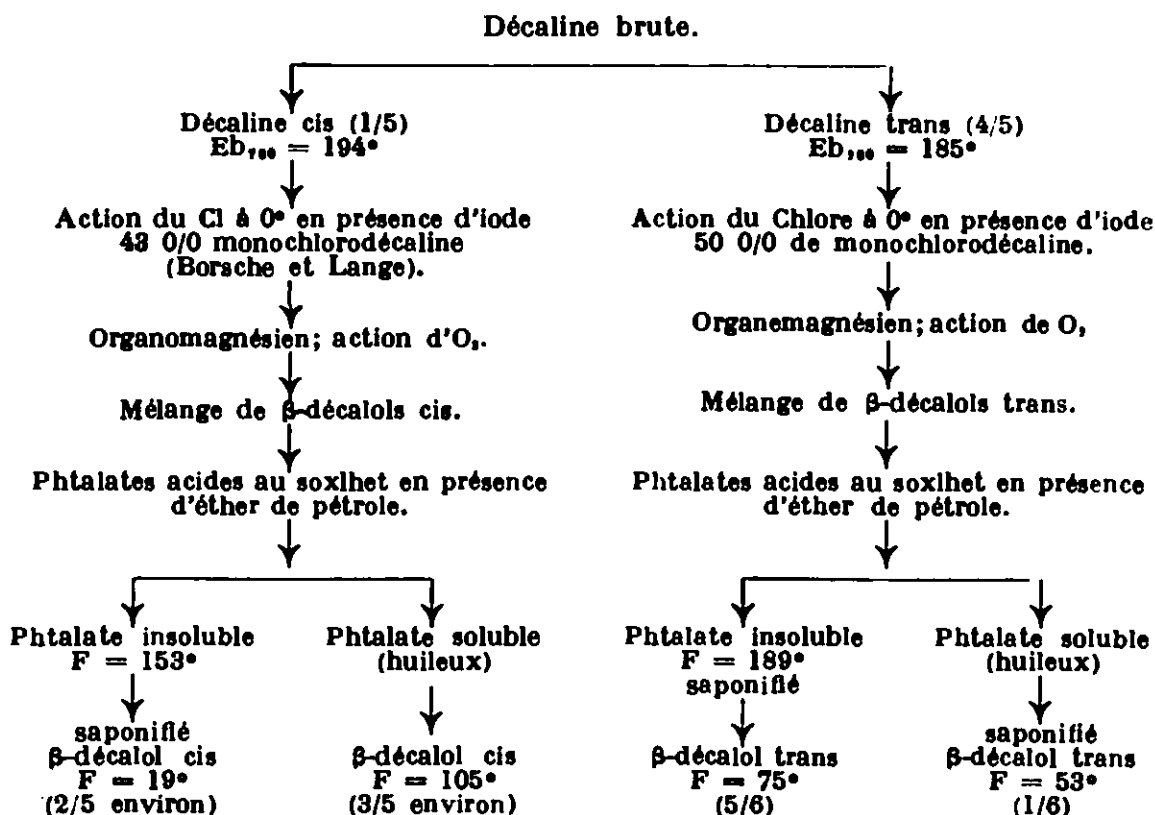
Par saponification de ce composé on obtient un solide blanc, cristallisé en aiguilles $F = 145^{\circ}$; décomposition 150° , qui est l'acide α -pseudobutylbenzylmalonique



Après décarboxylation à 150° on a l'acide β -pseudobutylhydrocinnamique $F = 111^{\circ}$, anilide $F = 198^{\circ}$ (par projections).

Préparation et séparation des quatre décalols stéréoisomères;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. G. TSATSAS.

1° A partir de la décaline brute la préparation et la séparation peuvent être schématisées de la manière suivante :

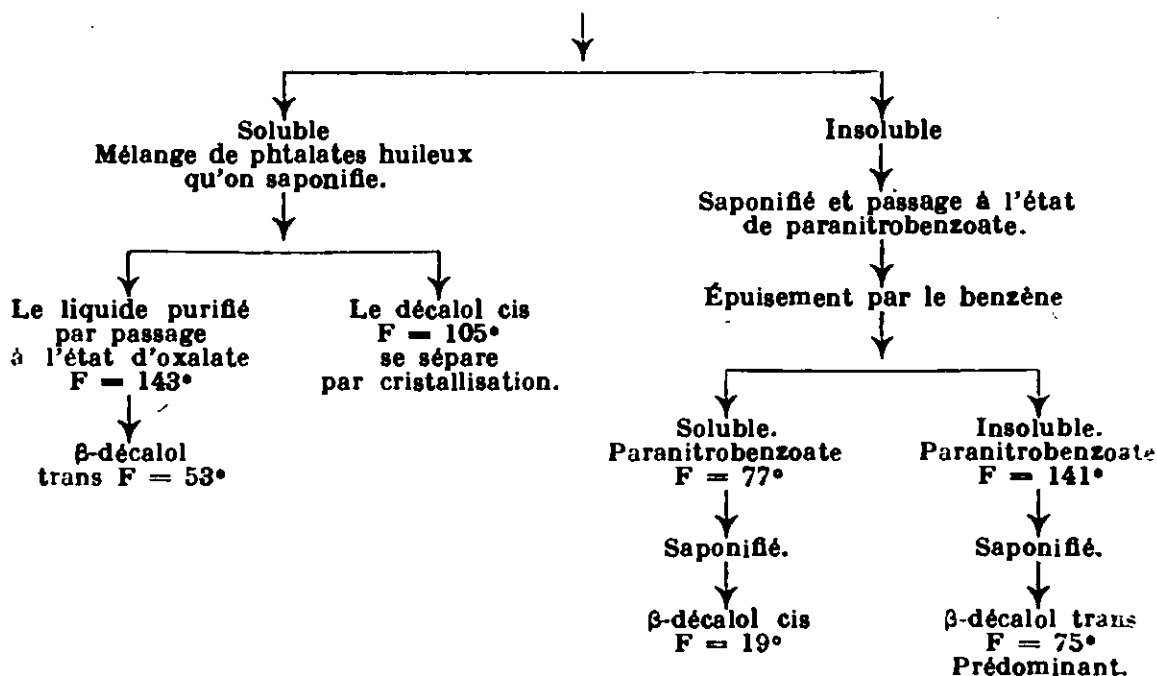


2° Par hydrogénation catalytique du β -naphthol.

M. le chanoine PALFRAY dans une note aux C. R. (1938, 206, 1976) donne les résultats qu'il a obtenus par hydrogénation catalytique du β -naphthol; dans une première phase vers 60° il obtient du tétralol; dans une deuxième phase vers 125° le tétralol est transformé en β -décalol (mélange) d'où il sépare le β -décalol trans $F = 105^{\circ}$.

M. le chanoine PALFRAY ayant eu l'obligeance de nous hydrogéner un kg de β -naphthol, nous avons essayé de séparer les isomères restant dans la fraction huileuse, afin d'augmenter la matière première qui nous est nécessaire pour des recherches ultérieures.

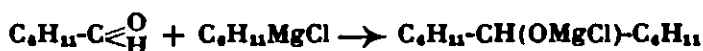
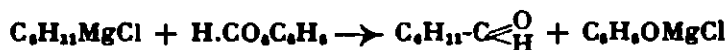
Le liquide incristallisable est transformé en phtalate acide que l'on épuise par l'éther de pétrole :



Sur les propriétés réductrices du chlorure de cyclohexylmagnésium;
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Dans un travail antérieur (*C. R.*, 1937, 204, 986) nous avons montré le rôle réducteur du chlorure de cyclohexylmagnésium vis-à-vis des composés présentant un groupement carbonyle : acides, esters, chlorures d'acide. De nouvelles observations complètent ces recherches :

I. — L'action du *formiate d'éthyle* sur ce magnésien conduit au dicyclohexylcarbinol (SABATIER et MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, (3), 33, 79) :



mais également à du cyclobexanol et du dicyclohexylméthane :



Simultanément, prennent naissance du cyclohexène et du méthylol cyclohexane dont on peut expliquer la formation en envisageant un autre mode de fixation de la seconde molécule de magnésien sur le méthylalcyclohexane intermédiaire :



Ce type de réaction, signalé uniquement par BOUSSET et M^{lle} VAUGIN (*Bull. Soc. Chim.*, 1930, (4) 47, 992) conduit au camphanecarbinol et au bornylène lorsqu'on met en présence le magnésium du chlorhydrate de pinène et l'ester formique et, dans ce cas particulier, la réaction normale disparaît totalement.

Dans les mêmes conditions, l'*orthoformiate d'éthyle* ne donne pas lieu à la formation de méthylolcyclohexane, l'aldéhyde formé n'étant pas libre mais à l'état d'acétal.

L'intensité de ces réactions secondaires (1) et (2) en fonction de la température a été évaluée par rapport à la réaction principale supposée quantitative.

Température	Réaction (1)	Réaction (2)
— 10°	5 0/0	8 0/0
+ 35°	20 0/0	5 0/0
+ 110°	20 0/0	3 0/0

Pour opérer à + 110°, l'éther a été remplacé par le toluène et le formiate d'éthyle par l'ester cyclohexylique.

La température favorise donc considérablement la réaction (1) et modifie peu la seconde réaction qui subit même un ralentissement.

II. — Les propriétés réductrices du magnésien se manifestent avec moins de netteté vis-à-vis de l'acétate d'éthyle, mais on observe l'apparition d'acétate de cyclohexyle; celui-ci trouve son origine dans une double décomposition entre l'ester éthylique et le dérivé magnésien du cyclohexanol résultant de l'oxydation partielle du chlorure de cyclohexylmagnésien.



III. — Avec le benzaldéhyde, le magnésien donne à côté du phénylcyclohexylcarbinol et de l'alcool benzylique déjà signalés, du phénylcyclohexylméthane $\text{Eb}_{10} = 135^\circ$ par une réaction de désoxydation identique à la réaction (1).

Sur la dicyclohexylcarbinamine et la phénylcyclohexylcarbinamine;
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Ces deux amines bicycliques inconnues jusqu'ici ont été préparées par hydrogénation au moyen de l'alcool absolu et du sodium en très grand excès des oximes de la dicyclohexylcétone F. 161° (NEUNHOEFFER, *Ann.*, 1934, 509, 115-130) et de la phénylcyclohexylcétone F. 157° (SAEATIER et MAILHE, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1905, 33, 78).

Les bases purifiées par entraînement à la vapeur d'eau en milieu acide, puis en milieu alcalin, sont enfin rectifiées sous pression réduite. Un dosage alcalimétrique a établi leur pureté absolue.

Dicyclohexylcarbinamine $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_{12}\text{H}_{23}$: $\text{Eb}_{10} = 141^\circ$;

$d_{20} = 0,931$; $n_D^{25} = 1,4935$; R.M. calculée = 61,25; R.M. trouvée = 60,78;

Phénylcyclohexylcarbinamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_{12}\text{H}_{23}$: $\text{Eb}_{10} = 140^\circ$;

$d_{20} = 0,993$; $n_D^{25} = 1,5352$; R.M. calculée = 59,85; R.M. trouvée = 59,85.

Chlorhydrates. — Peu solubles dans l'eau, ils s'insolubilisent lorsque on fait agir l'acide chlorhydrique dilué sur l'amine. On les purifie par recristallisation dans l'eau :

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_{12}\text{H}_{23}$, ClH : aiguilles F = 215°.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(NH}_2\text{)-C}_{12}\text{H}_{23}$, ClH, 2OH₂ : aiguilles soyeuses se sublimant sans fondre.

Tartrates acides d. — Ils prennent naissance par mélange de solutions de quantités équimoléculaires d'acide et d'amine dans l'alcool éthylique absolu. Le sel de la dicyclohexylcarbinamine se présente en fines aiguilles F = 174°-175°; $[\alpha]_{D,20} = +12^\circ,1$; $[\alpha]_{D,25} = +10^\circ,9$; celui de la phénylcyclohexylcarbinamine *d.l.* n'a pas été isolé, mais permet le dédoublement de la base actuellement en cours.

Dérivés benzoylés. — Ils sont obtenus par action du chlorure de benzoyle sur les amines; celui de la dicyclohexylcarbinamine se présente en aiguilles soyeuses F = 207° tandis que celui de la phénylcyclohexylcarbinamine cristallisé en longs prismes F = 164°.

Désamination nitreuse. — L'action du nitrite de sodium sur une solution chlorhydrique de la dicyclohexylcarbinamine portée vers 80° donne naissance au dicyclohexylcarbinol (phényluréthane F = 153°) tandis que RUZICKA et BRUGGER (*Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 399) avaient constaté que l'aminométhylcyclohexane conduisait au cycloheptanol. La présence du radical cyclohexyle semble donc entraver la réaction par extension de cycle.

Sur divers acides-éthers cyclaniques; par M. MOUSSERON et G. GRANGER.

Nous avons repris dans cette étude le mode de préparation indiqué par SOMMELET (Thèse Sciences, Paris, 1906) en traitant un alcoolate de sodium par l'acide monochloracétique en milieu xylénique, en ayant soin d'opérer au bain d'huile vers 140° et en utilisant une proportion double d'alcoolate; après extraction des produits neutres par l'éther, puis des produits acides après addition d'acide sulfurique, on isole toute une série d'oxyacides et d'esters appartenant aux cycles C₄ et C₆ ou dérivant du noyau naphthalène tétra ou décahydrohydrogéné.

L'acide α -bromopropionique a permis d'aboutir à quelques corps nouveaux, alors que l'acide β -bromopropionique ne conduit à aucune condensation; notons que les esters ne permettent pas d'obtenir les oxyesters dans les mêmes conditions.

Dans la série alicyclique, seul le cyclohexyloxyacétate d'éthyle avait été obtenu par PALFRAY (*Bull.* (4), 1928, 43, 900) par une voie détournée; les aldéhydes correspondants ont été étudiés par ROTBART (*Ann. Chim.*, 1934, 439).

	Eb	d_4^{25}	d_4^{25}
Acide cyclopentyloxyacétique ..	147° (11 mm)	1,4610	1,115
ester méthylique	198° (760 mm)	1,4430	1,045
chlorure	96° (16 mm)	1,4598	1,124
amide.....	F = 107°		
anhydride.....	190° (15 mm)		
Acide cyclopentyloxyacétique ...	148° (25 mm)	1,4530	1,065
ester méthylique	170° (760 mm)	1,4402	0,997
Acide cyclohexyloxyacétique....	165° (25 mm)	1,4691	1,087
ester méthylique	110° (18 mm)	1,4510	1,033
chlorure	105° (20 mm)	1,4675	1,105
amide.....	F = 94°		
anhydride.....	203° (15 mm)	1,4723	1,051
Acide (méthyl-1-cyclohexyl) oxy-			
acétique	F = 76°		
Acide (méthyl-2-cyclohexyl) oxy-			
acétique	152° (11 mm)	1,4644	1,070
ester méthylique	222° (760 mm)	1,4482	1,013
Acide (méthyl-3-cyclohexyl)-oxy-			
acétique	154° (11 mm)	1,4680	1,058
Acide (méthyl-4-cyclohexyl) oxy-			
acétique).....	F = 40°		
Acide tétrahydronaphtyl oxyacé-			
tique	F = 118°		
Acide décahydronaphtyl oxyacé-			
tique	F = 93°		
ester méthylique	165° (15 mm)	1,4748	1,030
chlorure	145° (15 mm)	1,4892	1,089
amide.....	F = 138°		

Parallèlement, nous avons envisagé la préparation d'acides sulfurés selon la technique de RAMBERO (*Ber.*, 40, 2588) par action du monochloracétate de sodium sur le mercaptide de sodium.

	Eb	d_4^{25}	d_m
Acide cyclopentylthioacétique....	140° (25 mm)	1,5110	1,1420
Acide cyclohexylthioacétique ...	160° (25 mm)	1,5191	1,1487
ester méthylique	248° (760 mm)	1,4943	1,093
chlorure	94° (15 mm)	1,5159	1,1360
amide.....	F = 56°		

Etude de quelques acides cétoniques alicycliques; par M. MOUSSERON.

Nous avons examiné le composé de condensation du bromacétate d'éthyle sur la cyclohexanone sodée à l'amidure de sodium, permettant d'obtenir le glycide isolé par DARZENS et LEFEBURE (*C. R.*, 1906, 142, 714), l'époxy-1.4-éthylate d'éthyle cyclohexane; de même par action de l' α -bromopropionate d'éthyle on sépare le méthyl-1,1-époxy-1.1-éthylate d'éthyle cyclohexane de DARZENS (*C. R.*, 1907, 144, 1123); la condensation du bromocétate d'éthyle sur la décalone sodée fournit avec un excellent rendement le glycide correspondant de DARZENS et LEROUX (*C. R.*, 1912, 154, 1812).

Nous avons repris l'obtention de l'acide méthyl-4-cyclohexanone-3-carboxylique par carbonatation de la méthyl-3-cyclohexanone active; on isole uniquement cet acide présentant des constantes voisines de celles fournies par GARANER, PERKIN et WATSON (*J. Chem. Soc.*, 97, 1768): F (inst.) = 115°, $[\alpha]_{D,20} = + 88^{\circ},0$, $[\alpha]_{D,25} = + 95^{\circ},0$, $[\alpha]_{D,30} = + 118^{\circ},5$ (alcool, $c = 4,0/0$).

La carbonatation totale ou partielle, décrite par VAVON et RIVIÈRE (*C. R.*, 1941, 213, 1016) pour les acides camphanecarboniques, prouve qu'il ne se forme qu'un seul des stéréoisomères.

La préparation du méthyl-4-cyclohexanone-3-carbonate d'éthyle active a été réalisé selon KORTZ et HESSE (*Ann.* 1905, 342, 321) par action de l'oxalate d'éthyle sur la cétone en présence d'éthylate ou mieux d'amidure de sodium; la distillation fractionnée conduit en tête à un composé contenant 8 0/0 d'énol (technique aux magnésiens) réagissant avec le réactif de ZAPPI, puis à un dérivé moins riche en énol (2 0/0) Eb₁₂ = 119°, $n_D^{25} = 1,4744$, $d_m = 1,035$; $[\alpha]_{D,20} = + 119^{\circ},4$; le spectre Raman, avec les raies en cm^{-1} : 1372-1441-1460-1625-1661, rapproche cet ester cétonique de l'acétylacétate d'éthyle.

La décalone-2-carbonate d'éthyle-3 a été obtenue à partir de la décalone-2 sodée à l'amidure (oxydation chromique du décalol-2, F = 75°): Eb₁₂ = 163°; $n_D^{25} = 1,4926$, $d_m = 1,065$.

Par action de l'alcool amylique et du sodium à chaud, on isole après fractionnement l'acide cyclohexane acétique-1-propionique-2, F = 107°-108°, par ouverture d'un des cycles.

Notons que l'action du malonate d'éthyle sur le chloro-2-cyclohexanol fournit

uniquement l'époxycyclohexane, avec régénération du malonate d'éthyle, sans aucune condensation. De même la chloro-2-cyclohexanone ne conduit pas à un produit défini.

Acide méthyl-3-pimélique actif et quelques dérivés; par M. MOUSSERON.

Cet acide a été préparé selon la technique de EINHORN et de ses collaborateurs (*Ann.*, 295, 180; *Ber. disch. chem. Ges.*, 34, 3793) par action du sodium en présence d'alcool amylique sur le méthyl-4-cyclohexanone-3-carbonate d'éthyle active isolé précédemment; après purification, par passage à l'ester éthylique suivi de saponification, on isole l'acide méthyl-3-pimélique actif, dont les constantes optiques se rapprochent de celles de l'acide méthyl-3-adipique.

$F = 40^\circ$ $[\alpha]_{D_{25}} = +7,35$, $[\alpha]_{D_{175}} = +7,65$; $[\alpha]_{D_{25}} = +8,70$ (eau, $C = 2,4$ 0/0)
 $[\alpha]_{D_{175}} = +8,62$; $[\alpha]_{D_{25}} = +9,78$ (alcool 100°, $C = 4,3$ 0/0)

Le sel de sodium a pu être isolé et présente un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{D_{25}} = +7,50$ ($c = 5$ 0/0).

Divers esters ont été obtenus, afin d'examiner leur pouvoir rotatoire moléculaire qui tend vers une limite.

	E_b	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D_{175}}$	$[\alpha]_{D_{25}}$	$(M)_{D_{25}}$
Ester méthylique ...	185°	1,015	1,4317	+ 4,68	+ 5,26	+ 10,62
Ester éthylique.....	152°	0,979	1,4309	+ 3,18	+ 3,55	+ 8,16
Ester propylique-n ..	167°	0,965	1,4300	+ 2,70	+ 3,06	+ 7,90

Le dichlorure ne peut être préparé sous une forme pure; il présente un point d'ébullition sous 15 mm voisin de 150°.

La diamide séparée après action de l'ammoniaque sur l'ester est recristallisée dans le benzène :

$F = 135^\circ-136^\circ$ $[\alpha]_{D_{25}} = +10,70$ $[\alpha]_{D_{175}} = +9,45$ (eau, $c = 4$ 0/0)

Sur certains composés acétyléniques alicycliques actifs; par M. MOUSSERON.

Il existe peu de représentants acétyléniques actifs; aussi nous nous sommes attachés à préparer quelques carbures alicycliques à triple liaison.

Le méthyl-3-cyclohexyl propyne actif, produit de départ, a été obtenu selon la technique indiquée par BOURGUEL (*Ann. Chim.* (10), 1925, 3, 231) par action de l'amidure de sodium sur le méthyl-3-cyclohexylbromopropène, lui-même préparé par addition de dibromo-2,3-propène au méthyl-3-chlorocyclohexylmagnésium. Il est rappelé que les méthyl-3-chlorocyclohexanes stéréoisomères sont obtenus par action de l'acide chlorhydrique ou du pentachlorure de phosphore sur le méthyl-3-cyclohexanol (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *C. R.*, 1938, 206, 1486); les carbures alicycliques stéréoisomères sont eux-mêmes séparés totalement par distillation fractionnée avec une colonne de 1 m 50 de hauteur.

Par sodation et méthylation à l'aide du sulfate de méthyle on obtient le méthyl-3-cyclohexyl-3-butyne; ce dernier chauffé à 160° en présence d'amidure de sodium selon BOURGUEL conduit au carbure acétylénique vrai.

Nous réservons la lettre A aux composés provenant du dérivé chloré issu de l'action de ClH et présentant vraisemblablement la structure cis, la lettre B correspondant à l'autre stéréoisomère.

	E_b	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D_{175}}$	$[\alpha]_{D_{25}}$
Méthyl-3-cyclohexyl propyne A..	74°	0,850	1,4606	- 8,35	1,138
Méthyl-3-cyclohexyl propyne B..	78°	0,847	1,4585	- 4,72	1,188
Méthyl-3-cyclohexyl butyne A..	94°	0,855	1,4685	-11,87	1,189
Méthyl-3-cyclohexyl butyne B..	98°	0,852	1,4654	- 6,71	1,189
Méthyl-3-cyclohexyl butyne B..	92°	0,850	1,4578	- 7,74	1,188

Il nous a été possible de séparer le méthyl-3-cyclohexyl-butynoïque B actif par sodation à l'amidure de sodium du méthyl-3-cyclohexyl propyne B et carbonatation; les esters méthylique et éthylique ont également été isolés; signalons que le chlorocarbonate d'éthyle agissant sur le dérivé sodé du carbure conduit directement à l'ester éthylique.

	E_b	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D_{175}}$	$[\alpha]_{D_{25}}$
Méthyl-3-cyclohexylbutynoïque .		0,970		-6,68	-7,68
Ester méthylique	150°	0,982	1,4761	-6,06	-6,92
Ester éthylique.....	165°	0,965	1,4751	-6,26	-6,00

De même à partir du méthyl-3-cyclohexyl- α -butyne B, on peut isoler le méthyl-3-cyclohexylpentynoate de méthyle :

$$d_{20} = 0,986; n_D^{25} = 1,4730; [\alpha]_{D^{25}} = -8,31; [\alpha]_{D^{25}}^c = -9,47$$

SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1942.

Présidence de M. CHAMBON, président.

Recherches sur le pentanetriol-1.3.5; par R. PAUL.

La préparation de ce triol à partir de la pyrone-4 (cf. L. BLANCHARD et R. PAUL, C. R., 1935, 200, 1414), a été améliorée en utilisant la technique de Descudé pour l'ouverture des liaisons oxydiques.

La pyrone-4 est d'abord hydrogénée en époxy-1.5-pentanol-3; cet époxy-alcool traité par le chlorure d'acétyle et le chlorure de zinc dans les conditions exposées à propos de la préparation des triols-1.4.5 (R. PAUL, Bull. Soc. Chim., 1941, 8, 911) réagit seulement par sa fonction-alcool, en donnant l'ester acétique de l'époxy-1.5-pentanol-3.

$$(E_b_m: 86^{\circ}\text{--}87^{\circ} \quad D_{40}^{25} = 1.070 \quad N_D^{25} = 1.44059)$$

La rupture de la liaison oxydique ne se fait régulièrement que vers 140° ; on obtient alors le diacétate du chloro-1-pentanediol-3.5.

$$(E_b_m: 161^{\circ}\text{--}162^{\circ} \quad D_{40}^{25} = 1.1431 \quad N_D^{25} = 1.44451)$$

L'hétérocycle est donc plus stable dans l'époxy-1.5-pentanol-3 que dans son isomère: l'époxy-1.4-pentanol-5; mais cette augmentation de stabilité doit être imputée uniquement à l'introduction d'un hydroxyle dans le noyau, et non à l'agrandissement du cycle puisque tétrahydropyranne, méthyl- α -tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne et méthyltétrahydrofuranne réagissent avec une égale facilité sur le chlorure d'acétyle.

Du chlorodiacétate précédent, on passe aisément au triacétate du pentanetriol-1.3.5.

$$(E_b_m: 166^{\circ}\text{--}157^{\circ} \quad D_{40}^{25} = 1.124 \quad N_D^{25} = 1.48978)$$

par action de l'acétate de potassium à 150° . L'alcoololyse de cette triacétine au moyen du méthanol (à 1 0/0 de ClH) conduit au pentanetriol-1.3.5.

$$(E_b_m: 190^{\circ} \quad D_{40}^{25} = 1.141 \quad N_D^{25} = 1.47495)$$

Le rendement en triol, compté à partir de la pyrone initiale est de 72 0/0.

Du point de vue analytique, ce triol se différencie très nettement du glycérol et des autres triols linéaires en C_5 , au moyen des réactions de Denigès (cf. DELABY, Ann. Chimie (9), 1923, 19, 275): avec la codéine, l'acide salicylique et le galaeol, on obtient une même coloration brun clair.

Sur le comportement biologique de l'homocystéine.

Continuant un ensemble de recherches sur le métabolisme du soufre, MM. C. FAOMAGNOT et P. DESNUELLE ont étudié le comportement de l'homocystéine vis-à-vis d'une série de systèmes biologiques (bactéries, désulfurase du foie, organes broyés) en anaérobiose. Ils ont pu observer qu'avec les bactéries utilisées, alors que la cystéine donne naissance aux quantités habituelles de SH_2 , l'homocystéine ne donne lieu à aucun dégagement appréciable de ce corps; mais en revanche, avec les différents organes des animaux supérieurs (chien, rat), l'homocystéine donne lieu à une formation importante de SH_2 . La comparaison du comportement de l'homocystéine et de la cystéine vis-à-vis de mêmes organes et de préparations fermentaires différentes obtenues à partir de mêmes organes, montre que le ferment qui décompose l'homocystéine avec formation de SH_2 diffère de la désulfurase agissant sur la cystéine.

Il s'agit donc ici d'une homocystéine-désulfurase susceptible de fonctionner indépendamment de la cystéine-désulfurase.

Les auteurs indiquent l'intérêt que peuvent présenter ces différentes réactions pour expliquer, entre autres choses, la transformation de la méthionine en cystéine, qui a lieu couramment chez les animaux supérieurs.

Action de l'iode sur les sels organiques de l'argent et du mercure;
par M. LEMARCHANDS et M^{lle} D. SAUNIER.

Une méthode indirecte de préparation des iodoxydes, composés d'addition de l'iode trouvés et décrits par nous (thèse 1939), est possible par l'action de l'iode sur les benzoates d'argent et de mercure, ainsi que sur les acétates de ces métaux.

La réaction de l'iode sur le benzoate d'argent au sein du benzène anhydre a été étudiée par M. Ch. PRÉVOST et ses élèves (1933-1941) en vue d'obtenir un complexe;



utilisé comme agent de synthèses organiques. Nous avons opéré dans d'autres conditions et étudié la réaction à un autre point de vue.

En maintenant le benzoate d'argent dans la vapeur d'iode à 45°, on obtient un solide pulvérulent, amorphe, jaune, stable à la température ordinaire, de formule :



Ce corps oxyde la solution chlorhydrique d'iodure de potassium l'iode libéré est égal à l'iode fixé sur le benzoate.

A 90° il se décompose en anhydride benzoïque caractérisé à l'état d'acide recueilli sous forme cristallisée, et en iodoxyde Ag_2OI_2 , caractérisé par les propriétés décrites dans notre thèse.



la quantité du corps Ag_2OI_2 recueilli est celle prévue par cette équation.

L'acétate réagit de même, mais la dissociation accompagne la fixation, et on recueille directement à 40° le composé Ag_2OI_2 .

Tout se passe comme si dans le sel $C_6H_5CO_2Ag$, considéré comme provenant de l'addition de l'anhydride à l'oxyde basique $(C_6H_5CO)_2O, Ag_2O$, il y avait combinaison interne de l'iode à Ag_2O , l'anhydride pouvant être déplacé. Même mécanisme pour l'acétate.

Les sels de mercure réagissent de façon identique, mais on recueille Hg_2OI_2 , mélangé des produits de sa dissociation qui a lieu à plus basse température que pour Ag_2OI_2 . Les composés intermédiaires $(CH_3CO_2)_2HgI_2$ et $(C_6H_5CO_2)_2HgI_2$ ont été isolés.

Des essais de généralisation avec les formiates et avec les sels : benzoates et acétates de plomb, de potassium et de sodium sont en cours.

Société chimique de France. Section de Lyon.

SÉANCE DU 28 MARS 1942.

Présidence de M. CHAMEON, président.

M. J. LICHTENEERGER annonce à la Section le décès de M. BATTEOAY, ancien directeur de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, et retrace la carrière scientifique du défunt.

Sur les groupes actifs de la cystéine désulfurase.

Continuant ses recherches sur la cystéine désulfurase, M. FROMAGEOT, en collaboration avec M. GRAND, a étudié l'inhibition de la cystéine désulfurase par une série de substances diverses; parmi celles-ci, les réactifs caractéristiques du groupement cétone présentent une action extrêmement intense à des concentrations très faibles, de l'ordre de 10^{-4} M.

D'autres substances, comme les acides α -hydroxy, les acides aminés et notamment la sérine, exercent également une action inhibitrice très marquée.

Discutant la signification de ces phénomènes, les auteurs montrent qu'ils permettent de conclure à l'existence, dans la cystéine désulfurase, de trois groupes actifs et adjacents : CO , COO^- , NH_3^+ , par l'intermédiaire desquels se fait l'union entre la cystéine et le ferment. Cette union implique, très probablement, la formation transitoire d'un dérivé du type thiosemiactal.

Sur l'iso-undécylamine.

MM. DÈUVRE et J. L. COURTOIS ont préparé cette amine, qui est l'amino-2-undécane, en appliquant à la méthylnonylcétone la réaction de Leuckart, c'est-à-dire l'action du formiate d'ammonium. Ce sel employé en excès (4 fois la quantité théorique), est chauffé avec la cétone pendant plusieurs heures vers 180°; le dérivé formylé qui s'est formé est hydrolysé à l'aide de ClH. L'amine primaire, libérée par un alcali, correspond à un rendement de 40 0/0 environ. Elle présente les constantes ci-après :

$E_{b_{11}} = 104^{\circ}$; $D_{15}^{20} = 0,792$; $n_D^{11,5} = 1,4388$; tension superficielle $\gamma_{11} = 28,6$ dyn/cm

Cette amine manifeste une activité capillaire marquée; dissoute à très faible concentration dans l'eau elle en abaisse fortement la tension superficielle: pour une concentration de 0,06 0/00, $\gamma_{11} = 49$ dyn/cm; pour 0,24 0/00, $\gamma_{11} = 31$ dyn/cm.

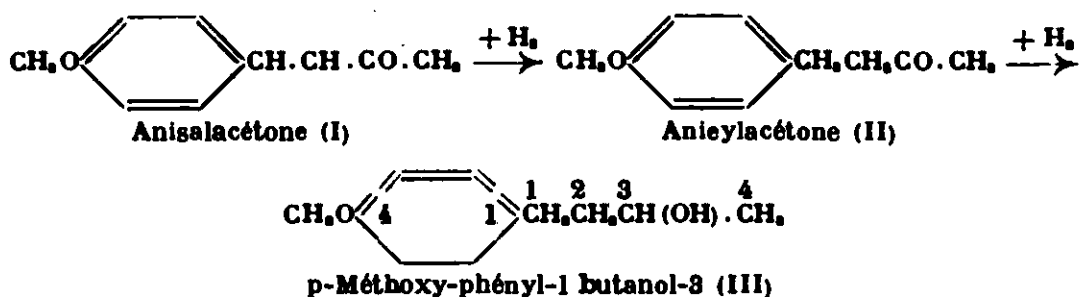
Le chlorhydrate de l'amine possède une activité capillaire moins accentuée: pour une solution aqueuse de concentration égale à 1,5 0/0, $\gamma_{11} = 29$ dyn/cm; l'addition de ClH libre à la solution de chlorhydrate augmente même très légèrement la dépression de la tension superficielle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

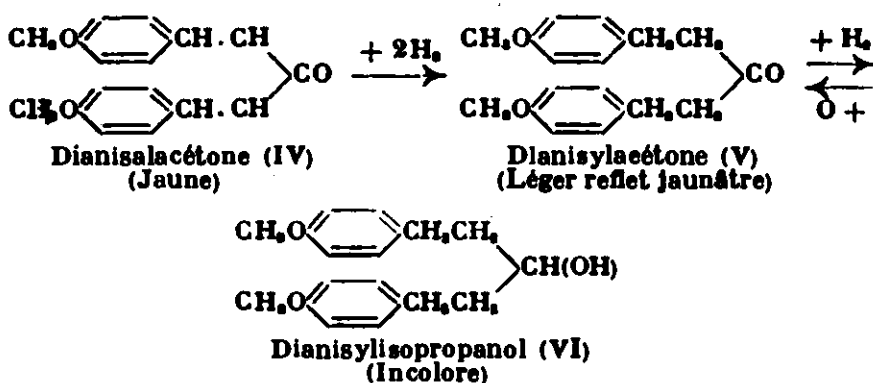
N° 86. — Dédoublément du *dl-p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 en ses composants optiquement actifs. Identification du stéréo-isomère lévogyre avec le méthylbétuligénol; par MM. Marcel DELÉPINE et Antonio SOSA (24.4.42).

Dans un travail précédent relatif à un glucoside de *Belula alba* L, le *bétuloside*, l'un de nous (6) a été amené à faire la synthèse de la série complète des alcools secondaires *p*-méthoxy-phényl-butyliques racémiques, en vue de fixer la constitution de l'aglycone (*bétuligénol*) dudit hétéroside. L'éther monométhylque du *bétuligénol* (*méthylbétuligénol*) étant l'isomère gauche de l'un de ces alcools, le *p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 (III), nous avons tenté et réalisé le dédoublément optique de ce dernier carbinol racémique de synthèse.

La préparation du *dl*-carbinol (III) débute avec celle d'un corps bien connu, l'anisalacétone (I); cette substance est ensuite hydrogénée :

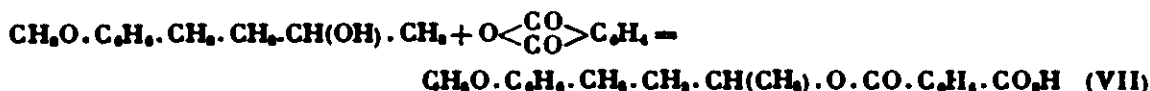


Si l'anisalacétone contient de la dianisalacétone (IV), ce qui arrive si elle n'a pas été purifiée par distillation, il se produit pendant l'hydrogénation deux autres corps, la dianisylacétone (V) et le dianisylisopropanol (VI) :



Dans cette série, on peut constater l'apparition de la couleur par remplacement du groupe $\text{CH}(\text{OH})$ par le chromophore CO (dianisylacétone), puis son renforcement par l'introduction des doubles liaisons conjuguées (dianisalacétone) (*). Indiquons que le stade intermédiaire (V) n'a pas été atteint par hydrogénation, mais par oxydation du dianisylisopropanol (VI), ce qui permet d'isoler la dianisylacétone pure.

Le *dl-p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3, une fois obtenu, est dédoublé en passant d'abord par son ester phthalique acide $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (VII) :



(*) Quoique nous n'ayons pas étudié le phénomène de réversibilité chromatique, la dianisalacétone constitue peut-être un cas de *phototropie*: en effet, exposée à la lumière elle devient de couleur orangée et le point de fusion reste inchangé. Il est frappant de constater une architecture moléculaire rappelant celle du triphénylfulgide $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}:\text{C}:\text{CO} > \text{O}$ où Stobbe (1908) avait si bien étudié cette intéressante propriété photochimique découverte par Markwald en 1899.

lequel est combiné avec une base active (brucine) qui sépare, avec un très bon rendement, l'isomère droit (peu soluble) du gauche (très soluble), $C_{11}H_{13}O_2$, $C_{11}H_{13}O_2N$, (VIII). La purification du diastéréo-isomère le moins soluble est une opération très aisée par recristallisation dans l'acétone. Par déplacement de la brucine de son *d*-sel, nous avons obtenu le *d*-phtalate acide correspondant et, par saponification de celui-ci, le *p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 dextrogyre.

L'inverse optique, le carbinol gauche, correspondant au produit naturel a été le plus difficile à préparer à l'état pur. C'est ainsi qu'ayant voulu le séparer sous forme d'un ester phtalique alcoolique cristallisé nous avons échoué avec la cinchonine et la quinidine (dextrogyres); ces bases ne nous ayant rien donné, c'est finalement la *l*-éphédrine qui nous a servi : le sel de *l*-éphédrine du phtalate gauche, $C_{11}H_{13}O_2$, $C_{11}H_{13}ON$ (IX) (diastéréo-isomère le moins soluble) se dépose à l'état cristallin et on peut le purifier sans trop de peine, dans l'acétate de méthyle contenant 15 0/0 de CH_3OH . De là, on passe à l'ester phtalique gauche puis au *l*-carbinol, comme dans le cas de l'isomère droit.

On a aussi préparé les phényluréthanes des carbinols racémique et actifs.

Ce doublement optique du *dl*-*p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 nous a donc permis d'établir d'une façon absolue l'identité du stéréo-isomère gauche et de l'éther méthylique du bétuligénol naturel, fait qui a été confirmé par l'identité optique des uréthanes et par le point de fusion du mélange.

Au cours de cette note nous donnons une technique améliorée pour la synthèse de l'anisalacétone; on y trouvera aussi la préparation et description de plusieurs autres substances dont la plupart ont été obtenues pour la première fois.

Nous avons rassemblé les constantes des principaux corps dans un tableau.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Anisalacétone (1). — Ce corps a été préparé pour la première fois par Einhorn et Grabfield (4) suivant la méthode que Claisen (2) avait utilisée auparavant pour la synthèse de la benzylidène-acétone. Quelques modifications ont été apportées par plusieurs auteurs au mode opératoire initial (6, p. 102) mais, malheureusement le rendement n'a pas toujours été très bon, à cause, en particulier, de la formation de dianisalacétone.

Nous avons étudié l'influence de quelques facteurs (température, temps, concentrations) sur la marche de la réaction et, après quelques tâtonnements, voici la technique qui nous a permis d'augmenter le rendement tout en simplifiant les manipulations (*). Sur un mélange d'aldéhyde anisique (1 mol. = 136,1 g) + propanone (3 mol. = 220 cm³) + eau (100 cm³), refroidi vers — 5°, on verse peu à peu 50 cm³ de $HONa\ 2n$, dans l'espace de 3 heures (agitation interne) en laissant monter doucement la température jusqu'aux environs de 20°; l'anisalacétone se dépose ainsi dans le mélange réactionnel. On agite ensuite le tout dans une machine à secousses pendant 4 heures, à la température du laboratoire (20°). Après addition de 500 cm³ d'eau, on filtre, lave et essore, puis l'anisalacétone est desséchée dans le vide, sur Cl_2Ca . Le produit ainsi directement obtenu (rendement = 96 0/0) fond à 71-72°.

Si l'on veut une anisalacétone tout à fait pure on la distille sous pression réduite avec cristallisation éventuelle dans CH_3OH : P. F. = 74°-74°,7. — Dans la fraction de queue on trouve la dianisalacétone (6 0/0 environ).

Dianisylisopropanol (VI): $C_{11}H_{13}O_2$ (300,38). — Cet alcool a été obtenu par hydrogénation catalytique, en présence de nickel Raney, de la fraction de queue de l'anisalacétone distillée. Le carbinol passe vers 270°-276° sous 12 mm. Recristallisé dans éther de pétrole + alcool méthylique (1 : 1), il se présente en belles aiguilles blanches, dont le point de fusion est de 79°,5-80° (bloc Maquenne et tube capillaire, corr.). Cette substance est identique à celle issue de l'hydrogénation de la dianisalacétone pure; mêmes points de fusion de chacun de ces corps et du mélange; on a indiqué F = 80-81,05 (7).

Poids moléculaire (microcryométrie dans le camphre): Tr. 305; calc. 300.

Analyse. — Tr. 0/0: C = 75,4, H = 7,9. Calc. 0/0: C = 75,97, H = 8,05.

Le dianisylisopropanol réagit à froid avec le chlorure d'allophanyle.

Allophanale ($CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2$), $CHO.CO.NH.CO.NH$, = $C_{11}H_{13}O_2N_2$ (386,42). — Après deux recristallisations dans l'alcool à 95°, ce dérivé se présente en forme de fines aiguilles microscopiques incolores, fondant à 136° (bloc) et à 137° (corr., t. cap.). — Azote (mikrokjeldahl): trouvé 7,3 0/0 au lieu de 7,25.

Dianisylacétone (V): $C_{11}H_{13}O_2$ (298,36). — Cette cétone pourrait être préparée par hydrogénation ménagée de la dianisalacétone en arrêtant la fixation à deux molécules d'hydrogène (**), mais nous avons préféré l'obtenir par un moyen inverse :

(*) Voir par exemple: *Organic syntheses*, 1923, 3, 17.

(**) Ce corps avait été déjà préparé par Borsche (1) en hydrogénant la dianisalacétone en présence de Pd colloïdal, mais le produit ainsi obtenu par cet auteur ne devait pas être tout à fait pur.

l'oxydation chromique de l'alcool correspondant (VI). Celui-ci (1,5 g) dissous dans du benzène (10 cm³) est agité à la température ordinaire avec 10 cm³ d'une solution aqueuse d'anhydride chromique à 10 0/0: la température monte de 17° à 21° dans l'espace de 3/4 d'heure. Le mélange est chauffé à 50° pendant 1 heure de plus, sans arrêter l'agitation. Après acidification avec ClH (1 : 4) et épuisement à l'éther on lave la solution étherée avec HONa *n*/20, puis à l'eau. Après dessiccation, filtration et évaporation de la sol. étherée, on recueille 1,2 g de dianisylacétone que l'on recristallise dans l'alcool à 95°,5. Belles paillettes, d'un léger reflet jaunâtre, fondant à 55° (bloc) et 55,9°-56,4° (corr., t. cap.) (littérature : 52° (1); 54°-55° (7)).

Oxime (CH₃O.C₆H₄.CH₂.CH₂).C : NOH = C₁₁H₁₃O₂N (313,38). — La dianisylacétone réagit à chaud (en milieu potassique) avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, en donnant une oxime. Fines aiguilles microsc., incolores (recrist. dans l'alcool à 80°), fondant à 105° (bloc) et 105°-106° (corr., t. cap.).

Azote (Kjeldahl), trouvé 4,5 0/0, calc. 4,47.

dl-*p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 (III).

Cet alcool racémique a été préparé par hydrogénation catalytique de l'anisalacétone (ou de l'anisylacétone) : en premier lieu en présence de Pd [Straus et Grindel (7)], puis de Pt-Fe [Faillebin (5)] et dernièrement par l'un de nous (6) en présence de nickel Raney platiné ou non, selon les données de Delépine et Horeau (3). Le point d'ébullition indiqué par les premiers auteurs est inexact; ils annoncèrent que le carbinol en question ne donnait pas d'uréthane. Après, on a obtenu deux dérivés, un acétate et un benzoate, tous les deux liquides. De notre côté l'un de nous avait décrit (6) ses caractères physicochimiques les plus importants; il avait aussi préparé son phényluréthane et ne l'avait obtenu que liquide (il l'est resté pendant trois ans même exposé aux grands froids); nous l'avons enfin eu à l'état cristallisé par ensemencement de sa solution méthylalcoolique avec un peu du mélange des deux uréthanes optiquement actifs.

L'uréthane racémique (recristallisé dans CH₃OH à 85 0/0) se présente en aiguilles microsc. incolores, fondant à 36°-37° (bloc et capillaire).

Azote (microkjeldahl) trouvé 4,63 0/0, calc. pour C₁₁H₁₃O₂N, 4,68.

Nous avons aussi préparé un nouveau dérivé solide du dl-carbinol, grâce à l'emploi de la carbimide du biphényle.

***p*-biphényluréthane** CH₃O.C₆H₄.CH₂.CH₂.CH(OCO.NH.C₆H₄.C₆H₅).CH₃ = C₂₂H₂₁O₂N (375,44). — Pour préparer cette substance on a chauffé des quantités équimoléculaires de *p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 et de *p*-isocyanate de biphényle dans le benzène, pendant 5 heures à 50°. L'uréthane cristallise dans la solution benzénique préalablement filtrée et concentrée. En le faisant recristalliser dans CH₃OH on obtient des tablettes microscopiques incolores dont le P. F. est de 116° au bloc et de 116°-116°,5 (corr.) dans le t. capillaire. — Avec SO₃H₂ conc. ce corps donne d'abord une coloration rose, puis cerise, et finalement écarlate.

Azote (microkjeldahl), 3,75 0/0 au lieu de 3,73).

Phthalate acide du dl-*p*-méthoxy-phényl-1 butanol-3 (VII): C₁₁H₁₃O₄ (328,35). — On dissout à chaud 37 g d'anhydride phthalique (1/4 mol.) dans 21 cm³ de pyridine; après léger refroidissement de la solution, on y verse 45 g de dl-carbinol (1/4 mol.) et on chauffe le tout pendant 2 heures sur b.-m. La solution jaune ainsi obtenue est ajoutée peu à peu sur du ClH à 20 0/0 mélangé avec de la glace. La couche supérieure étant décantée, l'ester phthalique se prend en masse (80 g = 97 0/0) par refroidissement : on le lave, essore et recristallise dans l'alcool à 60°, puis dans le sulfure de carbone.

Le phthalate acide racémique est formé de belles plaquettes hexagonales (au microscope), incolores, fondant à 96° (bloc et t. capillaire, corr.). C'est un corps très soluble dans le benzène et dans l'acétate d'éthyle. — Microacidimétrie : P. M., 325 au lieu de 328.

Dédoublément du dl-phthalate acide par la brucine.

32,8 g de l'ester phthalique acide (1/10 mol.) mélangés avec une quantité équimoléculaire de brucine et 90 cm³ d'acétone sont chauffés sur b.-m. jusqu'à dissolution (environ 1/4 d'heure). Par refroidissement il se dépose 35,4 g (98 0/0 de la théorie) d'un produit bien cristallisé et presque entièrement constitué par l'isomère droit.

Sel de brucine de l'ester phthalique du d-carbinol (VIII): C₂₂H₂₁O₄N₂ (722,79). — Le solide isolé dans l'opération précédente a été rincé avec quelques cm³ d'acétone puis essoré; il est ensuite recristallisé dans 3 parties du même solvant jusqu'à pouvoir rotatoire constant (4 recristallisations sont suffisantes, chacune donnant 96 à 97 0/0 de la matière mise en œuvre). La combinaison pure cristallise en belles

aiguilles microscopiques incolores, dont le P. F. au tube capillaire est de 118° (corr.); au bloc, fusion instantanée : 137°-138°. Ce sel est faiblement hygroscopique : dans l'atmosphère du laboratoire et à la température ordinaire (12°), son poids augmente de 0,05 0/0 environ, par minute. — L'alcaloïde a été dosé par gravimétrie après déplacement par la soude et reprise au chloroforme; brucine trouvée, 53,9 0/0 (théorie, 54,5). — Pour les pouvoirs rotatoires, voir tableau.

Ester phtalique acide du carbinol droit (VII) : $C_{11}H_{11}O_6$. — 1/10 mol. du sel alcaloïdique précédent (72,3 g) est agité à froid avec 220 cm³ de HONa *n*/2. Après filtration onessore et lave le précipité de brucine. Les liqueurs alcalines sont lavées avec du $CHCl_3$, puis on libère l'ester phtalique par addition de 25 cm³ de ClH 5*n* : on épuise à l'éther, lave la solution étherée avec un peu d'eau, dessèche sur SO_2Na , et filtre. Après avoir chassé le solvant nous avons obtenu un liquide incolore, inodore, extrêmement visqueux et incristallisable (rendement, 90 0/0 environ).

Microdosage acidimétrique : P.M., 329 au lieu de 328. Constantes optiques : voir Tableau.

d-p-méthoxy-phényl-1 butanol-3 (III) : $C_{11}H_{11}O_3$ (180,23). — La saponification du phtalate acide se fait le mieux de la façon suivante : on le chauffe pendant 1 h. 1/2 sur b.-m. avec de la soude 3/4 *n*, à raison de 12,2 cm³ de la solution alcaline par gramme d'ester. Après agitation à l'éther, lavage, etc., on obtient un liquide visqueux (97 0/0 de la théorie) qui passe totalement à 152°-153° (corr.) sous 11 mm. — Le carbinol droit, comme le racémique, est un liquide incolore, peu odorant et assez visqueux. — Pouvoirs rotatoires spécifiques du liquide pur, sans dilution (*l* = 1 dm.).

$$[\alpha]^{20}_D \dots \left| \frac{1 = 589}{+ 10^{\circ},81} \right| \frac{578}{+ 11^{\circ},82} \left| \frac{546}{+ 12^{\circ},84} \right| \frac{486}{+ 21^{\circ},5} = \frac{[\alpha]_{589}}{[\alpha]_{486}} = 1,67; [M]^{20}_D = + 19^{\circ},48$$

Ces pouvoirs rotatoires sont notablement moindres qu'en solution alcoolique; voir tableau.

Le *d*-carbinol se combine avec l'isocyanate de phényle.

d-phényluréthane : $CH_3O.C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OCO.NH.C_6H_5).CH_3 = C_{15}H_{17}O_3N$ (299,35). — Ce dérivé se forme déjà à froid, mais il est préférable de le préparer à une température voisine de 55°. La séparation de la diphenylurée (formée en même temps) par lavage au benzène, selon la technique habituelle, n'étant pas applicable dans notre cas à cause de la grande solubilité de l'uréthane dans ce solvant, nous avons modifié le mode préparatoire comme suit : on chauffe à reflux, à 55°-60°, pendant 2 h. 1/2, 0,65 g du carbinol avec 0,44 g d'isocyanate de phényle dans 5 cm³ d'éther de pétrole contenant 10 0/0 d'acétone; on filtre à chaud (la diphenylurée ne se dissout pas dans ces conditions). L'uréthane se dépose (0,99 g) ainsi dans la solution refroidie et il ne reste qu'à le faire cristalliser une fois dans un mélange d'éther de pétrole et d'acétone (25 0/0) puis dans CH_3OH à 90 0/0. Fines aiguilles microscopiques, incolores. — Azote trouvé, 4,60 0/0, calculé, 4,68. — Constantes : voir TABLEAU.

Dédoublément du dl-phtalate acide par la l-éphédrine.

32,8g (1/10 mol.) de l'ester phtalique-*dl* sont mélangés avec 16,5 g de *l*-éphédrine dans 250 cm³ d'acétate de méthyle. Le mélange se dissout rapidement et le sel d'éphédrine de l'isomère gauche se prend en masse au bout de quelques secondes. On chauffe pendant quelques minutes sur b.-m. jusqu'à dissolution. Le produit qui se sépare par refroidissement est essoré et recristallisé, jusqu'à pouvoir rotatoire constant (5 fois environ), le mieux, dans 9 parties d'un mélange d'acétate de méthyle et alcool méthylique (15 0/0) (la perte dans chaque cristallisation est de l'ordre de 10 0/0). Le pouvoir rotatoire spécifique passe ainsi d'environ — 40° à — 58°-8 pour la raie verte du mercure.

Sel de l-éphédrine de l'ester phtalique du carbinol gauche (IX) : $C_{15}H_{17}O_3N$ (493,57). — C'est une substance blanche se présentant au microscope en fines aiguilles incolores, facilement solubles à froid dans CH_3OH , moins dans C_2H_5OH et très peu soluble dans l'acétate de méthyle, mais soluble à chaud. Ce corps fond à 158°-158°-5 (bloc et tube capillaire, corr.).

Azote trouvé (microkjeldahl), 2,83 0/0 (théorie, 2,84). Pouvoirs rotatoires : voir Tableau.

Ester phtalique, carbinol et phényluréthane gauches. — Le mode opératoire pour la préparation de toutes ces substances (en partant du sel d'éphédrine ci-dessus) a été calqué sur les techniques concernant les combinaisons antipodes respectives, sans autre modification que le remplacement du chloroforme par l'éther dans les lavages de la solution alcaline de l'ester phtalique (voir l'obtention du *d*-phtalate acide).

Les caractères organoleptiques et les constantes physiques étudiées, à part le

TABLEAU.

	P. F.	$[\alpha]_D^{15}$				$\frac{[\alpha]_{589}}{[\alpha]_{546}}$	$[M]_0$
		$\lambda = 589$	578	546	486		
<i>Sels alcaloldiques des esters phthaliques.</i>							
d-Carbinol (brucine).....	137°-8° (118°)	- 7° 17	- 7° 66	- 9° 32	- 80° 58	3,56	- 51° 8
l-Carbinol (éphédrine).....	158°-153° 5	- 49° 0	- 50° 3	- 58° 8	- 104° 9	1,78	- 242°
<i>Phényluréthanes des carbinols.</i>							
dl.....	56°-57°	0	0	0	0	0	0
d.....	53°-54°	+ 16° 3	+ 17° 3	+ 19° 3	+ 28° 6	1,52	+ 48° 8
l.....	53°-54°	- 16° 3	- 17° 5	- 18° 9	- 29° 3	1,54	- 49° 8
Méthylbétulligénol.....	53°-54°	- 18° 3	- 17° 3	- 19° 4	- 20° 7	1,53	- 49° 9
<i>Esters phthaliques des carbinols.</i>							
dl.....	96°	0	0	0	0	0	n_D^{15}
d.....	Liq.	+ 67° 5	+ 71° 0	+ 81° 9	+ 149° 3	1,82	+ 221°
l.....	Liq.	- 67° 8	- 70° 9	- 81° 5	- 149° 1	1,82	- 222°
<i>Carbinols (Eb. sous 11 mm : 152° 5-153° corr.).</i>							
	d_4^{25}	$\Delta d/\Delta t. 10^\circ$		n_D^{15}	R. M. (°°)		
		15°	30°				
dl.....	1,0396	1,0232	75	0	0	0	1,5234 53,61
d.....	1,0396	1,0235	74	+ 19° 3	+ 18° 0	+ 81° 4	+ 34° 2 1,5226 53,56
l.....	1,0396	1,0233	76	- 18° 0	- 19° 4	- 21° 9	- 34° 1,5226 56,56
Méthylbétulligénol.....	1,0398	1,0233	75	- 18° 3	- 19° 3	- 21° 4	- 53° 2 1,5234 53,80

(°) *Remarques.* — 1° Tous les pouvoirs rotatoires ont été déterminés à 14° sauf ceux des uréthanes (à 15°). — 2° L'alcool méthylique a été utilisé comme solvant pour le sel d'éphédrine; l'alcool éthylique a été employé dans tous les autres cas. — 3° Concentration en substance active : 2,6 0/0 (uréthanes), 2,7 (méthylbétulligénol), 4,4 (carbinols de synthèse), 4,5 (sel de brucine) et 8 (sel d'éphédrine). — 4° $l = 5$ dm pour le sel de brucine et $l = 2$ dm dans tous les autres cas.

(°°) R. M. calculée, 52,56.

pouvoir rotatoire, sont les mêmes, aux erreurs expérimentales près, que celles des inverses optiques correspondants. — Voir tableau.

l-Ester phtalique. — Microacidimétrie: P.M., 330 au lieu de 328. *l-Phényluréthane.* — Azote trouvé: 4,72 0/0, calc. 4,68.

Phényluréthane du méthylbétuligénol (6). — Préparé avec le produit d'origine naturelle. Aiguilles incolores (au microscope).

Azote trouvé, 4,7 0/0 au lieu de 4,68 calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N$.

Identité avec l'uréthane gauche de synthèse. — Il n'y a pas d'abaissement dans le point de fusion du mélange (53°). — Constantes, voir tableau.

Mélange des antipodes (phthalates acides et uréthanes).

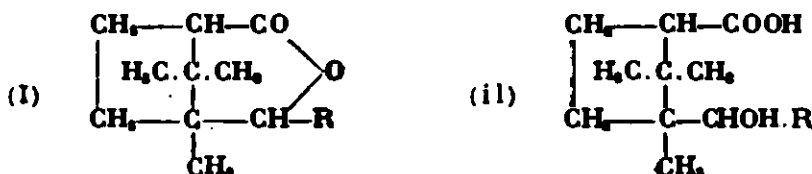
En fondant ensemble, à parties égales, les deux inverses optiques d'une combinaison, on doit retrouver le racémique. C'est ce que nous avons fait avec les esters phthaliques acides et uréthanes: dans le premier cas, le mélange des deux liquides actifs donne naissance à un solide, lequel, après recristallisation dans le sulfure de carbone, fond à 96° (*dl*-ester), tandis que pour les uréthanes il se produit une dépression dans le point de fusion d'une vingtaine de degrés (°): après recristallisation dans CH_3OH le corps fond à 36° (*dl*-phényluréthane).

(1) W. BORSCHÉ, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1912, 45, 49. — (2) L. CLAISSE, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1881, 14, 2471. — (3) M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1937, (5), 4, 31. — (4) A. EINHORN et J. P. GRAEFELD, *Ann. der Chem.*, 1888, 243, 363. — (5) M. FAILLEUR, *Ann. Chim.*, 1925 (10), 4, 428. — (6) A. SOSA, *Ann. Chim.*, 1940 (11), 14, 5 (Thèse Doct. Sc. Phys., Paris, 1939). — (7) F. STRAUS et H. GRINDEL, *Ann. der. Chem.*, 1924, 439, 303 et 306.

N° 87. — Sur les pouvoirs rotatoires de deux séries de composés dérivant du camphre droit; par J. VÈNE (20.4.42).

La formation d'un cycle de lactone ou d'anhydride, accolé au cycle principal, diminue fortement en valeur algébrique le pouvoir rotatoire des acides-alcools et des diacides à noyau camphocéane dérivés du camphre droit et donne naissance à des composés lévogyres.

Dans une publication antérieure, nous avons fait la remarque que toutes les β -campholides monosubstituées, de formule générale (I) (R pouvant être C_6H_{13} , C_6H_5 , $CH_2.C_6H_5$, $COOH$, CN , $CONH_2$) et dérivant du camphre droit, possédaient un pouvoir rotatoire négatif, tandis que les acides-alcools (II), qui dérivent de ces campholides par addition d'une molécule d'eau ouvrant le cycle lactonique, possédaient un pouvoir rotatoire positif.



Nous avons depuis préparé de nouveaux corps de ces types, auxquels cette remarque peut également être appliquée. Nous avons alors cherché à savoir si cette influence de la cyclisation par formation de lactone (élimination d'une molécule d'eau entre fonctions acide et alcool liées au noyau camphocéane) était générale; nous avons de même cherché quelle était l'influence d'une cyclisation par formation d'anhydride (élimination d'une molécule d'eau entre les deux fonctions acides) sur le pouvoir rotatoire des diacides à noyau camphocéane non substitué ou substitué.

Le tableau d'ensemble des pouvoirs rotatoires actuellement connus de ces acides-alcools ou diacides et des lactones (campholides) ou anhydrides correspondants, que nous avons dressé, est donné ci-dessous (tableau I); sur une même ligne horizontale ont été placés les composés qui se correspondent; sauf indication contraire, le solvant utilisé a été l'alcool éthylique.

On voit ainsi que la règle suivante peut être énoncée :

(*) On arrive au même racémique final en mélangeant l'uréthane du produit naturel avec l'antipode synthétique.

(*) Adoptant la proposition de Bredt, nous appelons camphocéane le noyau $C_{11}H_{18}$ dérivant du triméthyl-1.2.2-cyclopentane et figurant dans la formule du camphre.

TABLEAU I.

Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. $[\alpha]_D$	Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. $[\alpha]_D$
(1)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ Ac. α -hydroxy- α -campholique.	+ 56°,8	(2)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$ α -Campholide.	- 20°,2
(1)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$ Ac. β -hydroxy- β -campholique.	+ 54°,8	(2)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > O$ β -Campholide.	+ 40°,7
(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$ Ac. β -méthylhydroxy- β -campholique.	+ 61°,2	(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. CH ₃ β -Méthyl- β -campholide.	- 47°,7
(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot C_2H_5$ Ac. β -éthylhydroxy- β -campholique.	+ 33°,3	(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. C ₂ H ₅ β -Éthyl- β -campholide.	- 81°,6
(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot C_3H_7$ Ac. β -propylhydroxy- β -campholique.	+ 20°,4	(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. C ₃ H ₇ β -Propyl- β -campholide.	- 65°,9
(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot C_4H_9$ Ac. β -butylhydroxy- β -campholique.	+ 70°,4	(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. C ₄ H ₉ β -Butyl- β -campholide.	- 52°,6
(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$ Ac. β -phénylhydroxy- β -campholique.	+ 82°,9	(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. C ₆ H ₅ β -Phényl- β -campholide.	- 31°,7 (CHCl ₃)
(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5$ Ac. β -benzylhydroxy- β -campholique.	+ 2°,7	(3)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. CH ₂ · C ₆ H ₅ β -Benzyl- β -campholide.	- 146°,0
(4)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot \text{COOH}$ Ac. β -carboxyhydroxy- β -campholique.	+ 10°,8	(4)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. COOH β -Carboxy- β -campholide.	- 77°,8
(4)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CONH}_2$ Ac. β -amidohydroxy- β -campholique.	+ 22°,8 (CH ₃ · CO ₂ H)	(4)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. CONH ₂ β -Carboxamide- β -campholide.	- 73°,5 (CH ₃ · CO ₂ H)
(5)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CHOH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ CH ₃ Ac. β -propyloïque- β -hydroxy- β -campholique.	+ 30°,9	(5)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ CH. CH. COOH CH ₃ β -Propyloïque- β -campholide.	- 45°,9
(6)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ Ac. d -camphorique.	+ 49°,7	(7)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$ Anhydride d -camphorique.	- 7°,7 (C ₆ H ₆)
(8)	$C_9H_{15}\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ (ω) Ac. ω -bromocamphorique.	+ 39°,3	(8)	$C_9H_{15}\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$ (ω) Anhydride ω -bromocamphorique.	- 2°,8 (CH ₃ · CO · CH ₃)
(9)	$C_9H_{15}\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ (α) Ac. α -bromocamphorique.	+ 40°,8	(8)	$C_9H_{15}\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$ (α) Anhydride α -bromocamphorique.	- 87°,4 (CH ₃ · CO · CH ₃)

TABLEAU II.

Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. [α] _D	Réf. bibl.	Composé	Pouv. rot. [α] _D
(10)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \diagup CH_2.COOH \\ \diagdown COOH \end{smallmatrix}$ Ac. α -homocamphorique.	+ 60°,4	(11)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CH.CH_2.COOH \end{smallmatrix}$ Ac. β -campholideacétique.	- 68°,8 (CH ₃ OH)
(11)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH_2.COOH \end{smallmatrix}$ Ac. β -homocamphorique.	+ 27°,2	(11)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CH.CH_2.COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$ β -Campholideacétate d'éthyle.	- 92°,2
(11)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH_2.CH_2.COOH \end{smallmatrix}$ Ac. α -carboxycamphocéane- β -propionique.	+ 38°,1	(6)	$C_9H_{16}Br \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$ Anhydride-w-bromocamphorique.	- 21°,1 (CHCl ₃)
(11)	$C_9H_{16} \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH=CH.COOH \end{smallmatrix}$ Ac. α -carboxycamphocéane- β -acrylique.	+ 58°,8 (CH ₃ OH)	(12)	$C_9H_{16}Br_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$ Anhydride-w- α -dibromocamphorique.	- 31°,2 (CHCl ₃)
			(12)	$C_9H_{16}Cl Br \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$ Anhydride w-chloro- α -bromocamphorique.	- 26°,1 (CHCl ₃)

Le pouvoir rotatoire d'une lactone ou d'un anhydride à noyau camphocéane, substitué ou non par des éléments halogènes et issu du camphre droit, est inférieur en valeur algébrique à celui de l'acide-alcool ou du diacide dont il dérive.

Cette règle ne comporte pas actuellement d'exception.

S'il n'est pas possible d'exprimer une relation quantitative précise entre les pouvoirs rotatoires de deux composés correspondants, sans ou avec cycle de lactone ou d'anhydride, on peut néanmoins remarquer que, dans plus de la moitié des cas, la différence entre les deux pouvoirs rotatoires est comprise entre 75° et 125°, par conséquent est de l'ordre de 100°; dans les autres cas, sauf pour la β -campholide et l'acide-alcool correspondant, elle n'est pas inférieure à 42°, ni supérieure à 146°.

On voit également que, pratiquement, les acides-alcools et les diacides, corps présentant le seul cycle camphocéane, ont des pouvoirs rotatoires positifs tandis que les lactones (campholides) et les anhydrides, qui présentent un cycle accolé au cycle camphocéane, ont des pouvoirs rotatoires négatifs. Seule toutefois, la β -campholide non substituée possède un pouvoir rotatoire positif, mais, conformément à la règle exprimée ci-dessus, ce pouvoir rotatoire est inférieur à celui de l'acide β -hydroxy- β -camphorique dont elle dérive.

Nous donnons ci-dessus (tableau II) la liste des pouvoirs rotatoires actuellement connus des diacides d'une part, des anhydrides d'acides ou des campholides d'autre part, qui ne figurent pas dans le tableau I: ou bien les composés qui correspondraient à ces corps par enlèvement ou addition d'une molécule d'eau n'ont pas été isolés ou bien leur pouvoir rotatoire n'a pu être encore mesuré. Les composés figurant au tableau II, comme ceux qui figurent au tableau I, sont lévogyres ou dextrogyres suivant qu'ils possèdent ou non un cycle de lactone ou d'anhydride dans leur molécule.

Ainsi, l'absence ou la présence d'un cycle de lactone ou d'anhydride exerce une influence déterminante sur le signe du pouvoir rotatoire des composés du type envisagé.

(1) F. SALMON-LEGAONEUR et J. VÈNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 448. — (2) J. VÈNE, Mesures inédites. — (3) J. VÈNE, *Ann. Chim.*, 1933, 10, 194 et sq. — *Thèse Paris*, 1933, 18 et sq. — (4) J. VÈNE, *Ann. Chim.*, 1933, 10, 246 et sq. — *Thèse Paris*, 1933, 65 et sq. — (5) F. SALMON-LEGAONEUR et J. VÈNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 868. (Les mesures de pouvoir rotatoire sont inédites.) — (6) ASCHAN, *Ann. Chem.*, 1901, 310, 210. — (7) DE MONTGOLPIER, *Ann. Chim.*, 1878, 14, 86. — (8) ARMSTRONG et LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 1902, 81, 1467 et sq. — (9) KIPPING, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 926. — (10) HALLER, *C. R.*, 1896, 188, 448. — (11) F. SALMON-LEGAONEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, 51, 307 et sq. — (12) KIPPING, *J. Chem. Soc.*, 1899, 75, 180 et sq.

(Faculté des Sciences de Rennes. Laboratoire de chimie).

N° 88. — Contribution à l'étude des charbons naturels.
Eaasaia de fractionnement d'une bouille; par O. BOULLLOUX (30.3.42).

Les charbons naturels sont des composés organiques fort complexes et qui passent, en général, pour insolubles dans tous les solvants, au même titre que l'élément carbone avec lequel on a souvent trop tendance à les confondre.

Néanmoins, quelques auteurs ont signalé une solubilité, partielle tout au moins, des charbons dans certains solvants organiques, sans parler ici des tourbes et des lignites qui sont fortement solubles dans les alcalis aqueux à cause de leur richesse en acides humiques.

Par l'essai de différents solvants, nous avons pu établir une méthode de séparation de la houille en deux ou trois fractions que nous allons étudier.

Le fractionnement de la houille est intéressant car il sépare la matière carbonneuse en plusieurs produits que l'on peut étudier à part et attribuer à chacun le rôle qui lui revient dans les propriétés finales du charbon.

De plus, l'étude des relations chimiques et des transformations possibles des diverses fractions peut permettre de formuler quelques hypothèses sur le mode de formation des charbons dans la nature, comme nous le verrons plus loin.

Choix des solvants.

Quand on parle de « dissoudre » le charbon, il n'est question, en réalité, que de suspensions colloïdales, et non de vraies solutions, les charbons étant essentiellement des corps amorphes comme les substances humiques auxquelles ils sont apparentés.

Néanmoins, les houilles se différencient des substances humiques par leur moindre richesse en carboxyles, qui ne leur permet pas d'être peptisées par les solutions alcalines, et aussi probablement par leur poids moléculaire et leur degré de polymérisation plus élevés. Les solvants usuels : hydrocarbures, alcools, esters, n'enlèvent rien à la houille, ou tout au moins, pas de produits charbonneux, car ils peuvent dissoudre des résines. Les solvants qui peptisent la matière carbonneuse en se colorant en brun ou en noir, sont rarissimes.

Piétre (1) a effectué l'épuisement de la houille par la pyridine et il a séparé une substance peu azotée, voisine de l'humus.

G. Schmitt (2) préconise comme solvant des charbons un mélange à parties égales d'acétone et de gaz sulfureux liquide, dont on peut augmenter le pouvoir solvant en opérant à chaud et sous pression. La fraction dissoute ne dépasse pas malgré tout quelques 0/0.

Soum et Podbreznik (3) emploient le phénol à chaud, qui est un agent énergétique de solubilisation et de dépolymérisation.

Pearson (4) utilise la solubilité des divers constituants des charbons dans la pyridine pour les classer en « ultrahumines » α , β ou γ .

Récemment, Gillet (5) a étudié un autre mode de solubilisation de la houille par l'emploi d'un solvant agissant à haute température : l'huile anthracénique qui dissout plus de 90 0/0 de la houille utilisée par l'auteur, en agissant 1/4 d'heure à 410° ou 2 heures à 350°. L'auteur fait de nombreuses remarques sur la vitesse de dissolution qui est fonction de la température, du temps, de la présence d'impuretés, telles que : eau, sels métalliques, acides gras, ClH, et de la nature du récipient. Il constate en outre que certaines portions ne sont que passagèrement solubles et reprécipitent au bout d'un certain temps. De plus, les phénomènes d'oxydation sont intenses à ces températures élevées. La solution colloïdale obtenue précipite par la plupart des solvants organiques.

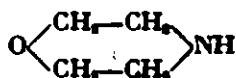
Ce dernier mode d'extraction solubilise une fraction importante de la houille, alors que les solvants de basse température n'extraient qu'une portion relativement faible.

Nous avons essayé de réaliser un fractionnement basé sur la combinaison de ces deux groupes de solvants.

A la liste précédente, on peut ajouter des solvants tels que : l'alcool benzylique à l'ébullition (206°), la paraffine à 380°, les phtalates alcooliques au-dessus de 300°, les esters phosphoriques triarylés à 350°, la diphénylamine à 310°, mais leur pouvoir solvant reste toujours assez faible.

L'acide benzène-sulfonique solubilise la houille dès 120° et en dissout plus de 30 0/0 à 180°.

Pour fractionner la houille, nous avons choisi comme premier solvant : la morpholine



PE = 128°

qui est un puissant agent de peptisation des substances humiques, et comme solvant de haute température : l'hexachlorodiphényle commercial qui se présente en une

masse visqueuse incolore $PE = 365^{\circ} \pm 5^{\circ}$. Ce dernier a l'avantage d'être tout à fait inactif chimiquement, très stable, et d'avoir un point d'ébullition déterminé, ce qui est fort commode pour avoir une température constante.

Fractionnement de la houille.

<i>Houille utilisée</i> : Matières volatiles.....	38 0/0
Cendres	4 0/0
Densité moyenne.....	1,270

Classification d'après l'aspect du coke : bouille sèche à longue flamme.

On pulvérise finement cette houille et on pèse 5 g après dessiccation à 80° . On épuise d'abord 3 à 4 fois par 100 cm³ de benzène bouillant pendant 1 heure. Le benzène se charge des produits résineux et organiques proprement dits. Il prend une teinte jaune clair avec fluorescence bleue. Le tout est filtré sur filtre taré et pesé après séchage à 80° . La perte de poids donne le pourcentage des produits résineux.

La houille ainsi purifiée est mise à bouillir à l'ascendant avec 30 cm³ de morpholine pendant 1 heure, puis on décante sur filtre avec précaution et on répète 5 à 6 fois cette opération sur le résidu, jusqu'à obtention d'un filtrat incolore.

La solution morpholinique, brun-foncé, est précipitée par addition de 10 fois son volume d'eau. On filtre au filtre taré, on lave à l'eau, puis à l'eau légèrement chlorhydrique, et de nouveau à l'eau pure. On sèche à 80° et on pèse ainsi la *fraction 1*.

Le résidu insoluble dans la morpholine est lavé comme la fraction 1, puis séché à 80° . On l'introduit alors dans un matras en Pyrex et on y ajoute 40 à 50 g d'hexachlorodiphényle et l'on porte à l'ébullition qui a lieu entre 360° et 370° pendant 1 heure. On a soin que les vapeurs du solvant ne se condensent que dans le col du matras et protègent ainsi la houille du contact de l'air. La houille se solubilise en partie sans que n'apparaissent les phénomènes secondaires signalés par Gillet, tels que la reprécipitation de la partie dissoute.

On filtre sur filtre chauffant vers 80° - 100° pour avoir une fluidité suffisante. Le filtre est lavé à l'éther de pétrole pour séparer la partie non dissoute qui est entraînée par lévigation dans le matras d'extraction. On chasse l'éther de pétrole, on ajoute une nouvelle portion d'hexachlorodiphényle et on recommence l'opération. 4 extractions sont en général suffisantes pour avoir un solvant presque incolore.

La solution dans l'hexachlorodiphényle est précipitée par un grand excès d'éther de pétrole (1 litre au moins pour que la précipitation soit totale). On filtre sur filtre taré, on lave longuement à l'éther de pétrole. On sèche à 80° et on pèse la *fraction 2*.

La *fraction 3* est constituée par le résidu insoluble dans l'hexachlorodiphényle. On le purifie par lavage au benzène et on le pèse sur filtre taré après dessiccation.

Remarque. — En faisant la somme des pourcentages des 3 fractions, on trouve toujours un chiffre très supérieur à 100 0/0. L'erreur peut même atteindre 50 0/0. Cela provient de l'adsorption énergique des solvants, surtout du solvant chloré par la matière carbonneuse. On peut d'ailleurs chasser la plus grande partie de ce corps par chauffage des fractions 2 et 3 à 360° pendant quelques minutes; toutefois une purification totale est à peu près impossible.

<i>Résultats.</i> — Résines.....	traces
Fraction 1.....	18
Fraction 2.....	16
Fraction 3.....	66
	100

Examen de chaque fraction.

Ces trois fractions renferment une petite quantité d'azote. Sous l'action de la chaleur, la fraction 1 subit la fusion pâteuse et se boursouffle abondamment vers 400° . La fraction 2 ne fait que de se ramollir dans les mêmes conditions et la fraction 3 ne change pas d'aspect.

Solubilité. — Soumises à l'action des solvants, les fractions 1 et 2 ont donné les résultats suivants :

Solvant	Fraction 1	Fraction 2
Éther de pétrole	Insoluble	Insoluble
Benzène	Insoluble	Soluble
Alcool éthylique	Insoluble	Insoluble
Diéthylène-glycol	Peu soluble	Très peu soluble
Phénol	Très soluble	Très soluble
Morpholine	Très soluble	Très soluble
Alcalis aqueux	Insoluble	Insoluble

La fraction 1 présente donc la même solubilité qu'avant d'être séparée de la houille (celle-ci cède, en effet, cette fraction au phénol et en cède des traces au diéthylène-glycol). Elle n'a donc pas subi de transformation profonde. Au contraire, la fraction 2, lors de sa peptisation à haute température, a subi une dépolymérisation et est devenue soluble dans la morpholine et même dans le benzène. Il semble d'ailleurs que la 3^e fraction ne diffère de la 2^e que par son plus haut degré de polymérisation, car elles présentent des réactions analogues. D'ailleurs, la houille épuisée à l'hexachlorodiphényle bouillant peut encore céder de la substance carbonneuse à l'huile anthracénique à 400° ou même à l'hexachlorodiphényle lui-même à 390°, en tubes scellés.

Propriétés acides. — Le peu d'abondance et les difficultés de purification des fractions 1 et 2 ne nous ont pas permis d'y effectuer le dosage des carboxyles et des hydroxyles par les méthodes habituelles. On peut néanmoins évaluer comparative-ment la richesse en carboxyles par une méthode colorimétrique.

Lorsqu'une substance humique ou carbonneuse peut être peptisée par un solvant miscible à l'eau, la solution présente une teinte brune d'une certaine intensité. Vient-on à ajouter un alcali, les groupes carboxyles sont salifiés; il en résulte une augmentation de volume des micelles colloïdales, d'où un renforcement de la coloration brune. Ce renforcement est donc fonction du nombre de carboxyles.

Pour effectuer cet essai, on dissout une trace des fractions 1 et 2 dans 1 cm³ de morpholine, et on dilue au diéthylène-glycol (solvant des bases alcalines miscible à l'eau) jusqu'à obtention d'une liqueur brune transparente que l'on divise en 2 portions. A l'une d'elles, on ajoute 1 goutte de lessive de potasse et l'on compare la coloration à l'autre portion. On note la dilution nécessaire au diéthylène-glycol pour rétablir la teinte primitive.

On trouve ainsi :

Fraction 1.....	Dilution nécessaire : 20 0/0.
Fraction 2.....	moins de 5 0/0.

La fraction 1 est donc de beaucoup la plus carboxylée.

Oxydation en acide humique. — L'oxydation nitrique met nettement en évidence cette différence de constitution. L'acide nitrique ($d = 1,52$) dissout la fraction 1 en totalité et à froid en quelques minutes. La liqueur brune, diluée à l'eau donne un précipité qui est devenu complètement soluble dans les alcalis par transformation en acide humique.

La fraction 2, dans les mêmes conditions, est à peine attaquée et ne colore pas la liqueur, même après 12 heures de contact et ne donne pas d'acide humique.

Si, à l'acide nitrique, on ajoute du chlorate de potassium, on obtient : avec la fraction 1 un précipité jaune d'or, soluble en brun dans les alcalis qui est un acide chloro-nitro-humique. Quant à la fraction 2, elle disparaît par combustion totale et donne seulement une trace de chloroquinones.

La fraction 1 est donc voisine des acides humiques et s'y transforme aisément, alors que la fraction 2, plus condensée et moins carboxylée, se rapproche plus du carbone proprement dit.

Hypothèse sur la formation de la houille.

Pyrogénéation de la fraction 1 de la houille. — L'étude de la fraction 1, assez fragile, permet de préciser certaines conditions — thermiques notamment — de la formation de la houille.

La pyrogénéation de la fraction 1 lui fait subir certaines métamorphoses, et lui fait perdre en particulier sa solubilité dans la morpholine. De même, la houille primitive convenablement calcinée ne cède plus rien à la morpholine. On remarque d'ailleurs, qu'à températures égales, la houille s'insolubilise plus vite que la fraction 1 pure, sans doute à cause de la présence des impuretés qui catalysent la réaction.

Nous avons effectué parallèlement la pyrogénéation de la houille et de la fraction 1 à différentes températures, en cherchant dans chaque cas le temps nécessaire pour que la houille ne cède plus à la morpholine que le tiers de la fraction 1 qu'elle lui cédait avant pyrogénéation. On note en même temps le degré d'insolubilisation de la fraction 1.

Résultats.

Températures t	Temps nécessaire pour insolubiliser les 2/3 de la fraction 1 de la houille T	Solubilité de la fraction 1 pure
300°	1 heure	Très légèrement soluble
200°	7 —	
150°	110 —	10 0/0 d'insoluble
135°	850 —	99 0/0 d'insoluble

Si l'on porte en abscisses $\log T$ et la température en ordonnées, on constate que les points se placent sur une courbe régulière. On peut alors extrapoler t pour des valeurs très grandes du temps — compatibles avec la durée des périodes géologiques. On trouve, par exemple, $t = 120^\circ$ pour $\log T = 6$, soit $T = 10^6$ heures = 114 ans.

Autrement dit, au bout d'un siècle de séjour à 120° environ, les $2/3$ de la fraction 1 de la houille étudiée seraient insolubilisés.

Pyrogénéation des acides humiques. — Certains géologues considèrent la houille comme dérivant des acides humiques par perte d'une grande partie des carboxyles de la molécule humique sous l'action de la chaleur, alors que les groupes phénoliques restent peu altérés.

Nous avons effectué la pyrogénéation de divers acides humiques, au nombre de 9 et provenant des lignites, de la tourbe et de la terre arable. Ces acides ont été pyrogénés dans les conditions suivantes :

Température	Durée de pyrogénéation
60°	10.000 heures
110°	800 —
135°	200 —
150°	100 —

Après ces traitements, les acides humiques se sont montrés à peu près inaltérés et n'ont pas perdu leur propriété de se dissoudre dans les alcalis. Ces résultats sont d'accord avec ceux de Stadnikoff, Ssyskoff et Uschakowa (6) qui ont étudié la pyrogénéation (20 à 60 heures) des acides humiques entre 125° et 375° et qui ont constaté que la décarboxylation ne commence qu'à 175° pour se poursuivre encore à 375° , et que les groupes phénoliques résistent jusqu'à 350° . Les auteurs concluent de là que la seule action de la chaleur ne permet pas d'expliquer la transformation : acide humique $\rightarrow$ houille, surtout dans le cas des houilles qui ne renferment pas du tout de CO_2H (houilles maigres) ou pas du tout de OH phénoliques et que la substance organisée n'est pas passée par le stade acide humique avant d'être transformée en houille.

Les résultats de nos essais confirment encore cette manière de voir puisqu'il existe dans la houille que nous avons étudiée une fraction à peine aussi stable à la chaleur que les acides humiques. La simple pyrogénéation ne permettrait pas d'expliquer qu'on retrouve cette fraction dans la houille, et en quantité notable (18 0/0) alors qu'on ne retrouve pas trace d'acides humiques. Il faut donc admettre que le charbon n'est pas passé par le stade acide humique et que la fraction I n'est pas un produit de pyrogénéation des acides humiques.

Conclusions.

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que :

1° La houille étudiée a été formée à une température très modérée dépassant à peine 100° , car passé cette température, elle commence à s'altérer en partie;

2° La fraction altérable et probablement aussi la totalité de la houille ne semblent pas avoir passé par le stade « acide humique » mais avoir été amenées d'emblée dans leur état actuel car on ne trouve pas d'acide humique tout formé dans la houille, alors qu'on y trouve un produit à peine aussi stable à la chaleur.

Ces résultats ne sont évidemment valables que pour la houille étudiée. Cependant, l'examen d'autres échantillons nous a révélé presque toujours la présence d'une petite fraction soluble dans la morpholine. Cette fraction est faible ou nulle dans les houilles maigres et toujours nulle dans les anthracites.

(1) PIETTRE, C. R., 1922, 177, 486. — (2) G. SCHMITT, *Petroleum Times*, 1922, 2, 249. — (3) P. M. SOUM et F. PODEREZNIK, *Proc. 2nd. Intern. Conférence Bituminous Coal*, 1928, 1, 667. — (4) PEARSON, *J. soc. chem. Ind.*, 1923, 42, 68. — (5) A. GILLET, *Brennstoff chem.*, 1936, 17, 421. — (6) G. STADNIKOFF, K. Ssyskoff et A. USCHAKOWA, *Brennstoff chem.*, 1936, 17, 381-384.

N° 89. — Sur la fixation de l'iode par la cellulose; par M. Augustin ROUTABIC et M^{me} Suzanne ANGLADE-THÉVENET (26.2.42).

Les auteurs ont étudié, par des mesures spectrophotométriques, le produit d'adsorption que fournit la cellulose avec une solution d'iode dans IK. Ils ont envisagé les modifications qu'éprouve la courbe spectrale d'absorption lorsqu'on fait varier séparément les concentrations en cellulose, en iode et en IK. Ils ont constaté que la densité optique de la solution colorée ainsi obtenue n'obéit pas à la loi de Beer. Enfin, ils ont examiné le processus de formation du produit d'adsorption de l'iode avec la cellulose.

Il est bien connu que la cellulose bleuit au contact d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium; cette réaction est couramment utilisée comme réactif de la cellulose. La coloration ainsi obtenue est souvent rapprochée de celle que l'iode fournit avec l'amidon. Il nous a paru intéressant, à la suite des recherches que nous avons effectuées sur l'iodure d'amidon (1), de reprendre une étude analogue sur la cellulose afin d'examiner jusqu'à quel point ces deux réactions colorées de l'iode sont comparables.

Comme cellulose, nous avons utilisé du papier à filtrer exempt de cendres (marque Durieux n° 111). Dans 100 cm³ d'une solution de chlorure de zinc à 200 0/0, on introduit une certaine masse de cellulose que nous désignerons par 2 *m* dont on obtient la dissolution en ajoutant au mélange 2 cm³ d'acide chlorhydrique fumant. Cette solution est diluée avec une solution aqueuse d'iode en présence d'iodure de potassium. A 5 cm³ de la solution cellulosique, on ajoute 5 cm³ d'une solution renfermant pour 100 cm³ 2 *s* grammes d'iodure de potassium et 2 *c* milligrammes d'iode. Le mélange ainsi réalisé renferme pour 100 cm³ *m* grammes de cellulose, *s* grammes de IK, *c* milligrammes d'iode. En déterminant la densité optique *δ* de ce mélange tout le long du spectre, on peut établir la courbe d'absorption spectrale et examiner comment se modifie cette courbe lorsqu'on fait varier séparément l'une des concentrations *m*, *s* ou *c*.

Influence de la concentration en iode. — Nous avons étudié comment se modifie la courbe d'absorption spectrale lorsqu'on fait varier la concentration en iode pour un mélange dans lequel la teneur en cellulose était *m* = 0,5 g et la concentration en IK *s* = 2,5 g (pour 100 cm³).

Le tableau I donne les densités optiques *δ* relatives aux solutions cellulosiques pour diverses concentrations *c* en iode dans le mélange (évaluées en mg pour 100 cm³).

TABLEAU I.
Influence de la concentration en iode
c en mg pour 100 cm³

λ	2,25	2,7	3,375	3,6	4,5
430 <i>mμ</i>	0,62	0,685	1,16	1,18	1,775
450	0,885	1,00	—	1,315	2,085
480	1,06	1,30	1,655	2,14	3,065
500	—	1,375	2,04	2,475	8,54
520	1,05	1,39	2,095	2,66	3,73
540	0,99	1,30	2,03	2,61	3,68
560	0,90	1,185	—	2,30	3,36
580	0,87	1,11	1,505	2,05	8,02
600	0,74	0,94	—	1,75	2,62
640	0,53	0,57	1,06	1,46	2,07
700	0,13	0,08	0,75	1,15	1,41

Quelle que soit la concentration en iode, la densité optique croît d'abord avec la longueur d'onde à partir du violet, passe par un maximum pour une longueur d'onde λ_m comprise entre 500 et 540 *m μ* , puis décroît. Comme dans le cas des expériences faites sur l'iodure d'amidon, la longueur d'onde relative au maximum de *δ* augmente avec la teneur en iode, ce qui se traduit par un léger changement de teinte du produit obtenu.

Influence de la concentration en cellulose. — Dans une autre série d'expériences, nous avons fait varier la concentration de cellulose (par dilution d'une solution initiale avec une solution de chlorure de zinc à 200 g pour 100 cm³), les concentrations en iode et IK étant maintenues invariables.

Le tableau II donne les valeurs de *δ* relatives à diverses longueurs d'onde pour un certain nombre de concentrations *m* en cellulose dans des mélanges où la concentration en iode était de 3,6 mg et celle de IK 2,5 g (pour 100 cm³).

TABLEAU II.
Influence de la concentration en cellulose
m en g pour 100 cm³

λ	0,000625	0,00125	0,001875	0,005	0,0125
450 <i>mμ</i>	—	1,19	1,37	1,38	1,86
480	1,61	1,67	1,89	2,08	2,75
500	1,83	1,75	2,05	2,39	3,00
520	1,80	1,73	1,99	2,47	3,06
540	1,73	1,64	1,93	2,38	2,93
560	1,58	1,49	1,72	2,07	2,58
600	1,31	1,09	1,36	1,49	1,92
640	1,91	0,66	0,81	1,24	1,60
700	0,46	0,14	0,18	1,10	1,38

Pour les diverses concentrations en cellulose envisagées, la longueur d'onde λ relative au maximum de la densité optique conserve une valeur sensiblement invariable voisine de 520 μ . Pour chaque longueur d'onde, la densité optique augmente avec la concentration en cellulose. On obtient un résultat analogue dans les expériences sur l'iode d'amidon en faisant varier la teneur en amidon pour des concentrations constantes en iode et IK.

Influence de la concentration en IK. — Le tableau III fournit les valeurs de la densité optique δ pour diverses concentrations s en iodure de potassium dans des mélanges contenant 3,6 mg d'iode et une masse m de cellulose égale à 1,25 mg pour l'une des séries et 12,5 mg pour l'autre (pour 100 cm^3).

TABLEAU III.

	$m = 1,25 \text{ mg}$			$m = 12,5 \text{ mg}$	
	$s = 1$	$s = 2,5$	$s = 5$	$s = 1$	$s = 2,5$
450 $m\mu$	0,69	1,19	1,69	1,14	1,86
480	0,97	1,67	2,61	1,36	2,75
500	1,10	1,75	2,98	1,58	3,00
520	1,16	1,72	3,12	1,81	3,06
540	1,20	1,64	2,92	1,93	2,93
560	1,14	1,49	2,51	1,75	2,58
600	0,99	1,09	1,76	1,47	1,92
640	0,62	0,66	1,35	1,40	1,60
700	0,15	0,14	1,01	1,80	1,38

Un accroissement de la concentration en IK se traduit par une augmentation de la densité optique δ pour toutes les longueurs d'onde.

Influence du temps. — La réaction entre l'iode et la cellulose qui donne naissance à la coloration bleue est une réaction progressive. La densité optique pour la longueur d'onde $\lambda = 520 \mu$ voisine de celle qui correspond au maximum de la courbe d'absorption croît en fonction du temps, atteint au bout d'environ 45 minutes une valeur limite qu'elle conserve pendant plusieurs heures et diminue ensuite légèrement, comme le montrent les résultats du tableau IV relatif à un mélange renfermant 1,25 mg de cellulose, 2,5 g de IK et 3,6 mg d'iode pour 100 cm^3 .

TABLEAU IV.

Influence du temps.

temps.	1 m.	5 m.	12 m.	20 m.	34 m.	45 m.	5 h.	28 h.	48 h.	168 h.	288 h.	456 h.
δ	1,26	2,51	2,84	2,99	3,08	3,09	2,91	2,40	2,41	2,28	2,30	2,32

En même temps qu'un accroissement d'opacité tout le long du spectre, on constate en fonction du temps une légère diminution de la longueur d'onde λ qui correspond au maximum de la densité optique, indiquant que la coloration vire de plus en plus au violet.

Toutes les valeurs de δ rapportées dans les tableaux I, II et III correspondent à des mesures qui ont été faites environ 1 heure après le mélange des réactifs, c'est-à-dire dans des conditions telles que la limite pouvait être considérée comme pratiquement atteinte.

En ce qui concerne l'influence du temps, l'action de l'iode sur la cellulose diffère nettement de l'action de l'iode sur l'amidon qui se révèle comme un processus instantané, du moins très rapide, dans lequel un état limite est atteint en une dizaine de minutes. Il en résulte que l'action de l'iode sur la cellulose ne paraît pas pouvoir être rattachée à un processus d'adsorption simple.

Loi de Beer. — Une nouvelle différence entre les actions de l'iode sur l'amidon et la cellulose est relative à la loi de Beer. Alors que les solutions d'iodure d'amidon obéissent approximativement à cette loi, il n'en est plus ainsi pour les solutions d'iodure de cellulose, comme le montrent les résultats du tableau V qui donnent les valeurs de δ et du produit $\nu\delta$ pour un certain nombre de longueurs d'onde, par dilution dans le rapport de 1 à ν d'un mélange initial renfermant pour 100 cm^3 : 0,005 g de cellulose, 3,6 mg d'iode, 2,5 g de IK et 100 g de Cl_2Zn (la dilution était faite avec une solution de Cl_2Zn à 100 g pour 100 cm^3 ; mais une dilution avec l'eau fournissait des résultats analogues).

TABLEAU V.

ν	480		520		560		640 $m\mu$	
	δ	$\nu\delta$	δ	$\nu\delta$	δ	$\nu\delta$	δ	$\nu\delta$
1	1,69	1,69	2,07	2,07	1,76	1,76	1,08	1,08
1,33	1,46	1,95	1,57	2,09	1,45	1,92	0,97	1,29
1,5	0,90	1,35	0,93	1,40	0,86	1,29	0,47	0,70
2	0,59	1,18	0,62	1,24	0,55	1,10	0,305	0,61
3	0,27	0,81	0,31	0,93	0,305	0,915	0,17	0,51
4	0,17	0,68	0,225	0,90	0,17	0,68	0,11	0,44

Quelle que soit la longueur d'onde envisagée, le produit $\nu \delta$, qui devrait demeurer constant si la loi de Beer était suivie, croît d'abord légèrement avec ν , passe par un maximum et décroît ensuite de plus en plus. Sous une autre forme, on peut dire qu'à mesure que croît la concentration c en iode de cellulose, le quotient δ/c , au lieu de garder une valeur invariable, augmente d'abord avec la concentration, passe par un maximum et décroît ensuite légèrement. On observe une variation analogue de δ/c pour les solutions de bilirubine (1). Ces résultats pourraient s'interpréter en admettant que, tout au moins à partir d'une certaine concentration, un accroissement de la dilution s'accompagne d'une dislocation progressive des micelles colloïdales constituant le produit de fixation de l'iode sur la cellulose.

Isotherme d'adsorption. — On pourrait, en assimilant l'action de l'iode sur la cellulose à un processus d'adsorption, essayer de vérifier l'une des équations des isothermes d'adsorption qui ont été proposées. Une telle vérification se heurte ici à des difficultés particulières tenant à ce qu'on ne connaît point la concentration de l'iode non absorbé, car il se trouve dissous dans le liquide intermicellaire, et qu'on ne peut apprécier la concentration du produit d'adsorption que par des mesures de densité optique. Désignant par c la concentration que possède initialement dans une solution un corps destiné à être adsorbé, par a la concentration des molécules actives sur l'adsorbant et par y la concentration du produit d'adsorption, on obtient, en admettant que la fixation du corps adsorbé sur l'adsorbant obéit à la loi d'action des masses (2)

$$(1) \quad k (a - y) (c - y) = y$$

où k désigne une sorte de coefficient d'affinité entre les molécules actives de l'adsorbant et les molécules du corps adsorbé. On en tire :

$$(2) \quad c = y + \frac{y}{k (a - y)}$$

d'où :

$$(3) \quad \frac{c}{y} = 1 + \frac{1}{k (a - y)}$$

Si y est petit vis-à-vis de a , c'est-à-dire si on est loin de la saturation, on aura sensiblement :

$$(4) \quad \frac{c}{y} = 1 + \frac{1}{k a} \left(1 + \frac{y}{a} \right)$$

Si l'on représente c/y en fonction de y , les points, pour de faibles valeurs de y , devront se disposer sensiblement sur une droite.

On peut admettre, en première approximation, que la concentration du produit d'adsorption de l'iode sur la cellulose est proportionnelle à la densité optique δ relative à la longueur d'onde λ_m (520 m). En considérant les résultats des mesures rassemblées dans le tableau I et en représentant les valeurs de c/δ en fonction de δ , les points obtenus devraient se disposer sur une droite. Le graphique de la figure I

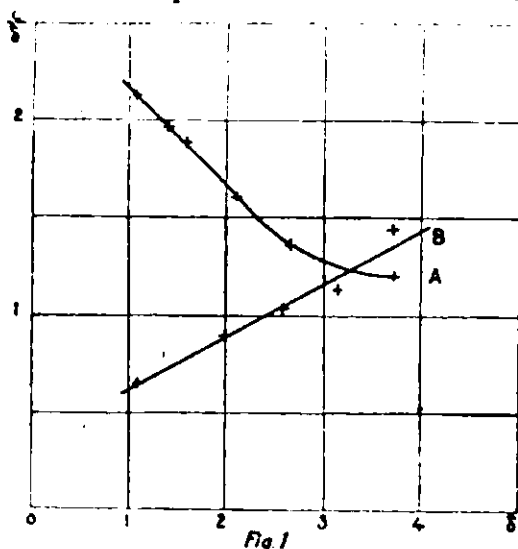


Fig 1

montre que cette prévision n'est qu'assez grossièrement vérifiée (courbe A). Elle se vérifie beaucoup mieux pour les expériences relatives à l'action de l'iode sur l'amidon (courbe B). L'écart peut tenir en partie à ce que, la loi de Beer n'étant pas vérifiée, la concentration y en cellulose iodée ne saurait être regardée comme rigoureusement proportionnelle à δ .

(1) M. ROY et A. BOUTARIC, C. R., 1941, 212, 189. — (2) A. BOUTARIC, J. Chim. Phys., 1938, 35, 158.

N° 90. — Préparation de la taurine; par M. DESSEIGNE. (7.5.42).

Parmi les nombreux modes de préparation de la taurine, la méthode indiquée par Cortès en 1936 (1) est l'une des plus intéressante, car elle permet de préparer rapidement de grandes quantités de produit pur. Elle consiste essentiellement à faire réagir le sulfite de soude sur le bromhydrate de brométhylamine, en solution aqueuse à l'ébullition. On sépare ensuite la taurine du bromure de sodium formé, par épuisement à l'acide chlorhydrique concentré. Le bromhydrate de brométhylamine est lui-même obtenu par action de l'acide bromhydrique à 48 0/0 en excès sur la monoéthanolamine, à l'ébullition à reflux.

Le mode opératoire indiqué par l'auteur pour la préparation du bromhydrate de brométhylamine peut être considérablement simplifié. Il suffit d'éliminer continuellement l'eau formée par la réaction, au moyen d'une colonne à rectifier assez efficace pour ne pas entraîner en même temps de l'acide bromhydrique. On peut ainsi obtenir une éthérification totale de l'éthanolamine, avec la quantité quasi-théorique d'acide bromhydrique, en trois fois moins de temps que par le procédé Cortès. D'autre part, l'épuisement de la taurine brute à l'acide chlorhydrique concentré peut être avantageusement remplacé par une cristallisation fractionnée de la solution aqueuse. On obtient ainsi, du premier jet, 65 0/0 de la taurine formée, sous forme pratiquement pure. Le reste est précipité dans les eaux-mères par addition d'alcool méthylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dans un ballon de 1 litre à col rodé on introduit 740 g (4.4 mol.) d'acide bromhydrique à 48 0/0, auxquels on ajoute, en refroidissant, 122 g (2.0 mol.) de monoéthanolamine rectifiée pure, soit un excès de BrH de 10 0/0 par rapport à la théorie. Le mélange est rectifié au moyen d'une colonne à remplissage d'anneaux Raschig de 1 mètre, calorifugée et munie d'un rétrogradateur. On interrompt la distillation dès que la température atteint 120° au sommet de la colonne, quel que soit le taux de rétrogradation. Le tableau suivant montre la marche de l'éthérification.

Temps	Température		cm ³ d'H ₂ O distillés
	Liquide	Colonne	
0	120°	99°	0
30 minutes	124°5	100°	70 cm
1 heure	129°	—	140 —
30 minutes	132°	—	210 —
2 heures	133°	—	280 —
30 minutes	134°5	—	310 —
3 heures	136°	—	340 —
15 minutes	137°5	102°	350 —
30 minutes	139°	120°	360 —

Durée de l'opération : 3 heures 30 minutes.

Poids d'H₂O distillée : 362 g. Titre en BrH 1,26 g

Poids du résidu. = 499 g. Titre en BrH 42,8 g

$$44,06 \text{ g} = 0,544 \text{ mol.}$$

Monoéthanolamine éthérifiée = 2,4 — 0,544 = 1,856 mol. soit 92,8 0/0.

Le résidu encore chaud est versé dans un bécber de 1 litre et additionné de 100 cm³ d'alcool éthylique. On fait cristalliser par refroidissement jusqu'à 10° en agitant. On essore à la trompe, lave avec 2 fois 50 cm³ d'acétone et sèche sous vide sulfurique.

Poids de produit cristallisé : 270,4 g.

On récupère l'alcool et l'acétone jointe aux eaux-mères, par rectification avec la même colonne et continue la distillation jusqu'à ce que la température s'élève de nouveau jusqu'à 139° dans le liquide. On fait alors cristalliser par refroidissement, sans addition d'alcool, lave et sèche comme ci-dessus.

Poids de produit cristallisé (2° jet) : 63,8 g.

Deux opérations semblables à la précédente donnent encore 27,1 g puis 11,2 g de cristaux. On obtient donc au total 372,5 g (1,82 mol) de bromhydrate de brométhylamine, soit un rendement de 91 0/0 de la théorie.

Les deux premiers jets sont parfaitement incolores, les 3° et 4° jets légèrement grisâtres. Le résidu, très coloré, est en partie constitué par du bromhydrate d'éthanolamine inaltéré.

Taurine. — Dans un ballon de 2 litres on introduit 1285 g de solution aqueuse

(1) J. CORTÈSE, *Am. Ch. Soc.*, 1936, 58, 191.

de sulfite neutre de sodium à 10 0/0 (1,02 mol) préparé à partir de sulfite anhydre ou de sulfite cristallisé à $7\text{H}_2\text{O}$ et 205 g (1,0 mol) de bromhydrate de brométhylamine. On laisse la solution reposer 24 heures et concentre par évaporation au bain-marie à 100° jusqu'à 600 g. On fait cristalliser par refroidissement jusqu'à 10° , en agitant. On filtre à la trompe, lave avec 50 cm³ d'alcool méthylique à 80 0/0 et sèche à l'étuve à 100° .

Poids de taurine cristallisée : 71 g. Titre en taurine pure : 98,6 0/0, soit 70 g.

Les eaux-mères, jointes à l'alcool de clairçage, sont concentrées de nouveau jusqu'à 500 g puis additionnées de 800 g (1.000 cm³) d'alcool méthylique, après refroidissement à 25° - 30° , de façon à obtenir une solution à 80 0/0 d'alcool.

Poids de taurine cristallisée (2^e jet) : 55 g. Titre en taurine pure : 73,2 0/0, soit 40 g.

Le rendement en taurine cristallisée est donc de 110 g, soit 88 0/0 de la théorie. La solution concentrée de BrNa (210 g), obtenue après récupération de l'alcool, titre encore 10,6 g de taurine. La réaction est donc à peu près quantitative.

La taurine de 2^e jet à 73,2 0/0 est purifiée par dissolution dans 160 cm³ d'eau à l'ébullition et cristallisation à 10° . On obtient 33 g de taurine à 98,8 0/0. Le rendement en taurine pratiquement pure est donc de 104 g, soit 82 0/0 de la théorie.

Dosage de la taurine par la méthode de Kjeldahl. — La minéralisation de la taurine par SO_3H_2 concentré en présence de mercure présente des difficultés. Les chiffres trouvés sont toujours trop faibles et varient d'un essai à l'autre, même si l'on a soin de faire bouillir la solution sulfurique pendant 3 à 4 heures ainsi que le recommande P. Rumpf (1). L'addition d' SO_4K_2 n'améliore pas les résultats. Par contre, en présence de sulfate de cuivre les chiffres obtenus après 3 heures de chauffage sont parfaitement constants. Il en est de même avec le catalyseur mixte $\text{SO}_4\text{Cu}-\text{SO}_3\text{Hg}$ à poids égaux. On opère comme suit : à une prise d'essai de 0,5 à 1 g on ajoute 25 cm³ de SO_3H_2 pur à 66°B , 5 g de SO_4K_2 et 0,5 g de SO_4Cu cristallisé, le tout contenu dans un matras de 100 cm³. On chauffe 3 heures à l'ébullition et opère ensuite selon la technique habituelle, le cuivre étant déplacé de la solution aqueuse neutralisée par 3 g de Zn en poudre.

N (trouvé) = 11,11 — 11,12 — 11 — 12. N (théorique) = 11,20.

Rappelons que la taurine se titre également par acidimétrie, en présence de formaldéhyde, suivant la méthode de Buglia et Costantino (2).

Laboratoire des Services Chimiques de l'État.

N° 91. — Sur deux règles de comparaison des systèmes monovariants; par Raymond LAUTIE (6.5.42).

Sous une même pression, deux systèmes monovariants physiquement semblables, admettant nécessairement une phase gazeuse, ont leurs températures absolues T_1 et T_2 reliées par la formule généralisée de Ramsay et Young :

$$T_2 = \frac{a \cdot T_1}{1 + b \cdot T_1}$$

ou encore par la formule logarithmique :

$$\log(T_2) = a \cdot \log(T_1) + b,$$

pourvu que la pression ne dépasse pas quelques atmosphères. Ces règles applicables à la sublimation, à la vaporisation, aux mélanges de carbures d'hydrogène pour un même rapport volumétrique liquide-gaz constant, enfin à la dissociation du type « solide-gaz » et du type « liquide-gaz » :

1° Sont plus précises que celle de « Bouzat-Young » ;

2° Démontrent l'insuffisance de la règle de « Trouton-Le Chatelier-Matignon ».

Application aux essences d'aviation. Extension sous certaines restrictions, aux solutions saturées.

1° Considérations générales sur les systèmes monovariants.

Un système monovariant à la température absolue T , admet la pression P . Inversement, la connaissance de P implique celle de T . Parmi ces systèmes réversibles, je cite surtout la sublimation, la fusion et la vaporisation du liquide pur qui obéissent à la relation rigoureuse de Clapeyron :

$$(1) \quad Q = \frac{T}{E} \cdot \frac{dP}{dT} \cdot (V' - V)$$

(1) P. RUMPF, *Bull. Soc. chimique*, 1938, 5, 871.

(2) BUOLIA et COSTANTINO, *Zeitschrift für phys. Chemie*, 82, p. 452.

où $(V'-V)$ est la variation du volume moléculaire de l'état initial V à l'état final V' ; où E est l'équivalent mécanique de la chaleur et Q la chaleur latente moléculaire mise en jeu dans la transformation. Dans le cas de la sublimation et de la vaporisation, pour des pressions inférieures ou égales à une atmosphère, le volume V du liquide et *a fortiori* du solide est négligeable devant celui V' de la vapeur. Dans ces mêmes conditions, on admet que la phase vapeur suit en première approximation,

la loi de Mariotte-Gay-Lussac : $\frac{P \cdot V'}{T} = R$. Avec de telles simplifications, dont la dernière n'est pas très correcte, on arrive facilement à :

$$(2) \quad Q = 2 \cdot T^2 \cdot \frac{dP}{P}$$

Depuis Regnault, on pose que Q est décomposable en polynôme, en général du second degré, au-dessous de trois atmosphères.

$$(3) \quad Q = Q_0 - \alpha \cdot T - \beta \cdot T^2$$

Donc :

$$(4) \quad \text{Log } (P) = A - \frac{Q_0}{2T} - \frac{\alpha}{2} \cdot \text{Log } (T) - \frac{\beta}{2} \cdot T$$

La constante d'intégration (A) mise à part, les autres constantes de (4) sont imposées par (3). En fait, l'expérience m'a montré que dans l'intervalle où (2) et (3) sont satisfaites, $\text{Log } (P)$ ne suit (4) avec précision qu'en prenant *des constantes autres que les constantes thermodynamiques*. Par un choix convenable des nouvelles constantes tirées exclusivement des données sur les tensions de vapeur, je trouve que :

$$(5) \quad \log (P) = A - \frac{B}{T} - C \cdot \log (T) - D \cdot T$$

est correcte dans un intervalle beaucoup plus grand que l'on ne supposerait *a priori*. Pour la vaporisation, il m'arrive souvent de vérifier cette dernière relation (empirique par la valeur des constantes et théorique par la forme mathématique, donc semi-empirique), depuis les très basses températures jusqu'au voisinage du point critique, c'est-à-dire dans les deux domaines extrêmes où (3) est grossièrement inexacte. Les constantes empiriques peuvent différer sensiblement suivant le choix du domaine expérimental, pour les calculs, sans que le résultat global $\log (P)$ soit différent. Cette constatation importante explique, sans la théorie quantique des chaleurs spécifiques, qu'on puisse poser souvent que (C) est une constante universelle. Pareille hypothèse n'entraîne que rarement une erreur sur la pression.

Dans les cas usuels, tous éloignés d'une part des basses pressions et d'autre part du point critique, la décomposition de la chaleur latente moléculaire de vaporisation en polynôme est une hypothèse suffisamment correcte. Le désaccord observé entre les constantes thermodynamiques et les constantes empiriques provient donc surtout de l'équation d'état de la vapeur saturante. De même, que les gaz réels, les vapeurs réelles, aux pressions ordinaires et même assez faibles, n'obéissent pas à la loi de Gay-Lussac et (2) n'est que plus ou moins approchée. Sauf pour des études particulières, on n'a pas besoin en pratique, d'une relation aussi compliquée que (5). Dans l'intervalle où P varie entre zéro et deux atmosphères, on se contente avantagement de la formule empirique simplifiée :

$$(6) \quad \log (P) = A - \frac{B}{T} = \frac{B}{T_e} \left(1 - \frac{T_e}{T} \right)$$

où T_e est la température d'ébullition normale et (P) la pression exprimée en atmosphères.

Une telle relation s'applique à tous les systèmes monovariants réversibles admettant une phase gazeuse au moins et pour lesquels la pression ne dépasse pas deux atmosphères. Elle reste satisfaisante tant qu'elle est empirique, c'est-à-dire tant que l'on ne relie pas B à Q_0 ou à Q_0 mesurée à T_e .

2° Entropie moléculaire sous une atmosphère.

A la suite des recherches du physicien irlandais Trouton (1884) complétant celles de Despretz (1823), divers savants (Matignon, de Forcrand, Le Chatelier, Nernst...) ont montré que :

$$(7) \quad \frac{Q_0}{T_e} = K$$

La constante K caractériserait le type de transformation physique du système monovariant dont une phase est gazeuse. Elle voisine $3.11 = 33$ pour la sublimation et la dissociation du type « solide-gaz ». Elle vaut environ $2.11 = 22$ pour la vaporisation. On dirait que sous une atmosphère, les systèmes monovariants admettent un quantum d'entropie égal à onze. En réalité, tous ces résultats ne sont qu'approchés et même parfois faux. Les travaux de de Forcrand et de Nernst ont montré la coïncidence heureuse qui permet à Trouton d'énoncer sa loi dans le cas de la vaporisation. L'entropie moléculaire de vaporisation est en fait une fonction unique et croissante de T , mais admettant un pseudopalier au voisinage de 22 pour les T moyens, seuls cas que Trouton pouvait étudier. Plus simplement encore, j'écris :

$$\frac{L_v}{T_v} = \frac{20}{3} \cdot \log(L_v) - 4$$

Je fais des constatations semblables avec la sublimation. Pour la fusion je n'ai pu trouver une fonction générale de T_f englobant tous les solides habituels, même en éliminant les cas litigieux dus à la polymérisation. Le poids moléculaire vrai des solides est parfois fort mal connu. Dans un cristal, c'est celui des N cellules identiques à (p) atomes — N est le nombre d'Avigadro. Ces cellules cristallines jouant le rôle des molécules gazeuses, sont déterminables en particulier par l'étude complète des chaleurs spécifiques. Par exemple, le cristal de chlorure mercureux a pour poids moléculaire Cl_2Hg_2 comme la vapeur. De plus, le volume moléculaire dépend à la fois du poids moléculaire et de la densité. Tant que le système cristallin se conserve, la densité part du zéro absolu, avec une dérivée nulle, puis décroît lentement, d'une façon continue. L'allotropie apporte dans la courbe, des cassures souvent nettes. Cependant, on a observé parfois de véritables intervalles de transition dans lesquels la densité mal définie dépend de la rapidité de variation de température, de son sens et des effets thermiques antérieurs. Une différence, en général importante, existe entre la densité des macrocristaux et celle des microcristaux. Le travail mécanique antérieur (étirement, cisaillement, compression, martelage, à diverses fréquences), le recuit, autrement dit toute l'histoire des traitements subis par le solide, influe sur la densité.

Quand ces difficultés sont résolues, j'arrive à des résultats acceptables en classant les solides par familles « correspondantes » de Carlsohn-Lautié ou par séries homologues directes (paires ou impaires) et en faisant correspondre à chacune d'elles une fonction $\frac{Q_i}{T_i}$ de T_i qui leur est assez caractéristique.

Avec les systèmes monovariants de dissociation du type « solide-gaz », je groupe par type d'équation chimique. Dans chaque groupe la courbe $\left(\frac{Q_i}{T_i}, T_i\right)$ admet un pseudopalier plus ou moins étendu. L'ordonnée du pseudopalier, variable d'un groupe à l'autre, ne s'écarte pas trop de 33, de sorte que cette valeur moyenne représente à peu près l'entropie aux températures moyennes.

3° Formule de « Young-Bouzat ».

Sous une même pression, deux systèmes monovariants réversibles, physiquement identiques, obéissent d'après Young et Bouzat, à la relation :

$$(8) \quad T_2 = a \cdot T_1 = \frac{T_{a2}}{T_{a1}} \cdot T_1$$

Ceci impose à (4) les conditions suivantes :

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{Q_{a1}}{Q_{a2}} = a$$

qui portées dans (3) donnent à la même pression :

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \frac{Q_{a2}}{T_{a2}} = \frac{Q_{a1}}{T_{a1}}$$

On retrouve alors, la loi de Trouton-Le Chatelier. D'après ce qui précède, la loi de Young-Bouzat ne peut être ni générale, ni très précise. Elle ne s'applique qu'autour et au-dessous d'une atmosphère, à des systèmes très voisins, dont les entropies correspondent aux pseudopaliers des courbes $\left(\frac{Q_i}{T_i}, T_i\right)$.

4^e Formule de Ramsay-Young.

Dans le cas de la vaporisation des liquides purs normaux, Ramsay et Young ont remplacé (8) par :

$$(9) \quad T_2 = \frac{a \cdot T_1}{1 + b \cdot T_1}$$

J'ai étendu (9) à la vaporisation des liquides purs très différents, à la sublimation à la dissociation, à tous les systèmes monovariants dont une des phases est gazeuse sous des pressions inférieures à quatre atmosphères. Elle est donc supérieure à (5) puisqu'elle s'applique à tous ces systèmes monovariants et dans un domaine plus étendu de pressions, sans la sérieuse restriction des entropies presque égales.

A première vue, elle ne paraît que la conséquence mathématique de (6) et deviendrait alors :

$$(10) \quad T_2 = \frac{(B_2/B_1) \cdot T_1}{1 + \left(\frac{B_2 \cdot T_{e1} - B_1 \cdot T_{e2}}{B_1 \cdot T_{e1} \cdot T_{e2}} \right) \cdot T_1}$$

En réalité, il n'en est pas ainsi. En effet, le domaine de validité de (9) est beaucoup plus grand que celui de (6) et de (10). De plus, d'autres formules aussi précises que (6), mais différentes par la forme mathématique, par exemple celle de Joseph Bertrand, conduisent aussi à (9). On peut être tenté de dire que nécessairement elle est plus longtemps exacte que celle de Bouzat parce qu'on introduit une seconde constante. En fait, elle se vérifie dans un aussi grand intervalle et pour des systèmes très différents, parce qu'elle correspond de plus près, à la réalité physique. Sa supériorité sur (8) est d'autant plus nette que les deux systèmes monovariants à comparer sont plus dissemblables ou que leurs T_e sont plus éloignées l'une de l'autre, ou que l'intervalle des pressions s'élargit davantage.

La formule d'Antoine (1888) à trois constantes, que j'ai généralisée pour tous les systèmes précédents :

$$(11) \quad \log P = A - \frac{B}{T + C}$$

me permet d'obtenir une relation plus compliquée que celle de Ramsay et Young :

$$(12) \quad T_2 = \frac{a \cdot T_1 + k}{1 + b \cdot T_1}$$

égale à (9) pour k nul. Dans l'ensemble, surtout aux basses pressions, et malgré l'introduction de la constante supplémentaire k , elle n'admet pas un domaine de validité supérieur à celui de (9), bien au contraire et conduit à des calculs nettement plus compliqués. Ceci démontre bien que l'addition d'une nouvelle constante n'augmente pas forcément la précision d'une formule. Il faut encore que la nouvelle fonction corresponde de plus près à la réalité physique.

En introduisant (9) dans (2), j'obtiens, sous la même pression :

$$(13) \quad Q_2 = a \cdot Q_1$$

qui s'écrit encore :

$$(14) \quad Q_2/T_2 = Q_1/T_1 \cdot (1 + b \cdot T_1)$$

a priori seulement valable autour et au-dessous d'une atmosphère, à cause de l'assimilation de la vapeur à un gaz parfait. Cependant, l'expérience m'a montré que (13) et (14) sont meilleures que ne le laisse prévoir la théorie, puisque correctes jusque vers trois atmosphères. En particulier (14) précise la règle de Trouton-Le Chatelier et la corrige. La relation des tensions de vapeur (4) est incompatible avec (9). Par contre (15) la satisfait :

$$(15) \quad \log P = A - B/T + C \cdot \text{Log} \frac{(1 + D \cdot T)}{T}$$

ce qui fournit :

$$(16) \quad Q = Q_0 - \frac{\alpha \cdot T}{1 + \beta \cdot T}$$

en posant la condition particulière :

$$C_1 = C_2 = \dots$$

La formule (16) s'applique bien à la vaporisation jusque assez près du point critique. L'exemple suivant est déduit des mesures de Young sur l'isopentane :

$$t = 101,7 - \frac{0,0486 \cdot T}{1 + 0,001582 \cdot T}$$

T	283	293	803	323	343	363	383	403	423	443	461
<i>t</i> calc.	76,8	75,7	73,6	69,1	65,3	60,2	54,5	47,6	39,5	30,0	...
<i>t</i> exp.	76,8	75,9	73,5	68,9	65,2	59,5	53,8	47,6	40,2	29,5	0

L'accord est bien meilleur que ne le prévoit la théorie, puisqu'il subsiste au voisinage du point critique. Même constatation avec les pressions. Ces deux résultats se vérifient chaque fois qu'on calcule empiriquement les constantes de (15) et (16) sans intervention de la formule approchée (2) et sans aucune restriction sur la constante (C).

Cas de la vaporisation. — Découverte par Ramsay et Young (*Phil. Mag.*, 1885, 20, 515; 21, 33; 1886, 22, 37) et exclusivement utilisée pour la vaporisation des substances chimiquement voisines, la formule (9) m'a permis en fait de comparer des corps différents, tels que le benzène et l'eau ou le mercure. Cependant, dans la pratique, elle est surtout précise pour deux corps normaux pas trop éloignés chimiquement.

On prend de préférence pour liquide pur de référence, un liquide bien connu et normal, comme l'heptane ou le fluorobenzène. Si pour une pression inférieure à deux atmosphères, la formule (9) n'est pas vérifiée avec de tels liquides de base, j'en conclus que le liquide à comparer est soumis à des variations de constitution avec la température (mélanges, polymérisations, réactions d'équilibre). Si deux liquides purs ne satisfont pas la relation (9.) ou bien les deux liquides sont anormaux ou bien l'un des deux est anormal. S'ils vérifient (9), ou bien ils sont simultanément anormaux ou bien simultanément normaux.

Cas de la sublimation. — J'étends à la sublimation les généralisations de la formule (9). Mêmes résultats. Quand (9) n'est pas satisfaite, c'est que la phase vapeur, ou plus souvent la phase solide, est l'objet de modifications moléculaires profondes. Ici encore, le fluorobenzène peut servir de corps de référence.

Cas de la vaporisation des mélanges. — J'applique (9) à ces cas complexes. Ce sont des systèmes monovariants si on leur impose une condition particulière supplémentaire, par exemple que le rapport volumétrique R, entre les volumes de la phase vapeur et de la phase liquide reste constant quelle que soit la température. Dans de telles conditions, la règle de « Young-Bouzat » est applicable mais peu précise, à moins que les mélanges comparés présentent de grandes analogies. Au contraire, la règle (9) est vérifiée dans tous les cas que ne perturbent pas les polymérisations variables ou les réactions chimiques importantes. Le corps de référence peut être le fluorobenzène. La règle (9) est particulièrement correcte pour les essences de pétrole, mélanges fort complexes de corps chimiquement voisins. Ceci présente, en pratique, un réel intérêt. J'utilise ici les données expérimentales tirées du travail de Max Schmitt (*Publications scientifiques et techniques*. Ministère de l'Air n° 54, 1934). Avec ce savant, je prends pour référence, une excellente essence d'aviation, dite « S », qui permet de comparer une essence roumaine M, une essence russe R, une essence allemande A et l'essence BP, de Balik Papan, à diverses pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique, pour un rapport volumétrique égal à six, avec T_1 désignant la température absolue d'ébullition de l'essence « S » de base et T_2 celle des essences à comparer M, R, A ou BP. Dans ces cas, le rapport de « Bouzat » est en moyenne :

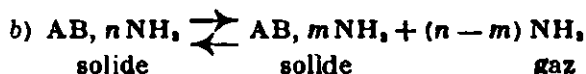
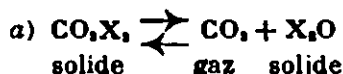
$$X = \frac{T_2}{T_1} = \begin{array}{ccccc} & \text{M} & \text{R} & \text{A} & \text{BP} \\ & 0,9966 & 0,9757 & 0,9798 & 0,9357 \end{array}$$

tandis qu'en fait, le rapport vrai est bien donné par les relations :

$$\begin{array}{ll} \text{essence M, } x = 0,9966 + 0,000000 \cdot T_1 \\ \text{essence R, } x = 1,0038 - 0,0000857 \cdot T_1 \\ \text{essence A, } x = 0,9372 + 0,00013 \cdot T_1 \\ \text{essence BP, } x = 0,9685 - 0,00010 \cdot T_1 \end{array}$$

On peut dire aussi que la position des points expérimentaux, toujours très près des droites, démontre en partie l'exactitude des mesures de Max Schmitt.

Cas de la dissociation. — Le problème s'avère plus difficile. Je vérifie très bien (9) en comparant des systèmes monovariants homographes tels que :



L'exactitude reste suffisante si je compare des systèmes monovariants non homographes dont une phase est gazeuse et les autres solides. Par exemple, je l'utilise aussi bien pour la comparaison des dissociations de CO_2Li , et CO_2Ca que pour celle des dissociations de Cs_2O , et SLi , ou Cl_2Cu et $(\text{SO}_4)_2\text{In}$. Naturellement, la précision est d'autant plus grande que les systèmes ont des températures de

dissociation sous une atmosphère moins éloignée. Certains écarts sont dus plutôt à des incertitudes expérimentales qu'à l'insuffisance de la règle.

Pour les systèmes monovariants du type « liquides-gaz » et « liquides + solides — gaz », toutes les remarques précédentes subsistent tant que la phase vapeur maximale est volutivement beaucoup plus importante que les autres phases et se comporte comme un gaz dilué.

Si les systèmes monovariants sont entièrement gazeux, la règle subsiste avec exactitude tant qu'on compare des phases suffisamment diluées et des réactions homographes ou assez voisines.

En résumé, la règle (9) satisfait tous les systèmes monovariants tant qu'ils ne sont pas chimiquement et physiquement trop éloignés et tant que la pression totale, n'étant pas trop supérieure à deux atmosphères, permet de considérer les phases non gazeuses comme négligeables devant la phase vapeur et celle-ci comme un gaz dilué.

5° Formule de van der Waals.

Van der Waals, par application de sa loi des états correspondants, a admis pour la tension de vapeur des liquides normaux, la relation générale (17) à constante universelle (α) correcte du zéro absolu au point critique (T_c , P_c , V_c).

$$(17) \quad \log \frac{P_c}{P} = \alpha \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)$$

Pour une même pression réduite $\pi = \frac{P}{P_c}$, tous les liquides purs auraient même température réduite $\theta = \frac{T}{T_c}$, en accord en définitive avec la règle initiale de Young $\theta_1 = \theta_2$ et par conséquent avec celle de Trouton si on admet avec Guye, que sous une atmosphère, les températures sont correspondantes. J'ai constaté que ces résultats ne sont pas bien vérifiés, surtout si les liquides normaux sont chimiquement différents. Cette inexactitude tient à plusieurs causes. D'abord $\log P$ n'est pas linéaire en $\frac{1}{T}$ dans un assez large intervalle de températures réduites. En toute rigueur, pour un corps normal donné, le coefficient angulaire (α) varie notablement avec la température. Ceci n'est pas étonnant puisque la formule (5) est suffisamment correcte entre zéro et T_c . Si pour divers liquides purs, minéraux ou organiques, je porte en ordonnées $\log \frac{P_c}{P}$ et en abscisses $\left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)$, j'obtiens en réalité non pas une droite unique mais bien un large faisceau de courbes qui converge vers l'origine (point critique). Une seule courbe ne peut pas représenter ni tous les corps purs, ni un groupe de corps de poids moléculaires voisins, ni un groupe de corps chimiquement voisins. Par exemple, il serait faux de dire que tous les gaz nobles ont même courbe réduite. En conséquence, la loi des états correspondants ne s'applique pas, même aux corps homographes, ou homologues ou homéomères. Au point critique, je constate que la tangente à la courbe varie régulièrement en fonction de T_c . Elle croît d'abord rapidement avec T_c , puis moins vite jusqu'à présenter un pseudopalier aux T_c moyens et enfin à nouveau, plus fortement. C'est dans le domaine du pseudopalier qu'on peut parler d'états correspondants. Pour les liquides purs polymérisés, le coefficient angulaire précédent est nettement supérieur à celui de la fonction précédente, ce qui réciproquement permet de se faire une idée assez précise de la polymérisation.

J'améliore (9) en remplaçant les T sous une même pression, par les θ sous une même pression réduite :

$$(18) \quad \theta_1 = \frac{m \cdot \theta_2}{1 + n \cdot \theta_2}$$

Comme n diffère de $m - 1$, elle n'est pas satisfaite près du point critique.

La formule empirique (18) permet des calculs plus précis que (9), dans un plus large intervalle. Il est plus exact de comparer deux liquides non pas sous la même pression, mais sous la même pression réduite. Cependant (18) faisant intervenir la connaissance des données critiques, est moins pratique que (9).

Soit Δ le double du diamètre des densités réduites du liquide et de sa vapeur en équilibre.

La loi de Mathias :

$$(19) \quad \Delta = (2 + \alpha) - \alpha \cdot \theta$$

donne, pour les comparaisons, à même température réduite, entre T_0 et T_0' :

$$(20) \quad \Delta' = \frac{\alpha'}{\alpha} \cdot \Delta + \frac{2}{\alpha} (\alpha - \alpha')$$

Comme α varie d'un corps à l'autre, le rapport α'/α n'égale pas l'unité, et les diamètres réduits ne se correspondent pas. La seconde loi de Matbias, pour les comparaisons à même pression réduite, est:

$$(21) \quad \Delta' = B \cdot \Delta + 2 (1 - B)$$

L'expérience montre que (B) varie d'un groupe de deux liquides à l'autre et diffère en général de $\frac{\alpha'}{\alpha}$, bien qu'en étant assez voisin. En remplaçant dans (21) les Δ par leur valeur déduite de (19), on a:

$$(22) \quad (\theta' - 1) = B \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot (\theta - 1)$$

Le coefficient angulaire $B \cdot \frac{\alpha}{\alpha'}$ s'écarte légèrement de l'unité et varie d'un couple à l'autre. Comme la chaleur de vaporisation l peut s'écrire (Lautié):

$$(23) \quad l = l_0 \cdot (1 - \theta)^{0,4}$$

je trouve sous la même pression réduite:

$$(24) \quad l_2 = a \cdot l_1$$

présentant une grande analogie avec (13), mais très supérieure puisque valable jusqu'au voisinage du point critique. Par exemple, pour la comparaison du tétrachlorure de carbone l_2 avec l'hexane l_1 , j'ai depuis la température ordinaire jusqu'à 10° environ au-dessous des températures critiques:

$$l = 0,575 \cdot l_1$$

J'améliore (24) par:

$$(25) \quad \log l_2 = a \cdot \log l_1 + b$$

qui revient à admettre que les exposants de (23) diffèrent légèrement d'un liquide à l'autre. D'où je déduis:

$$(26) \quad l - T \cdot \frac{dl}{dT} = \text{constante}$$

tant que $\Delta < 0,7$, parce que l'exposant de (23) varie entre 0,35 et 0,55.

La fonction (22) infirme d'abord les états correspondants parce que $\frac{B \cdot \alpha}{\alpha'}$ n'égale pas l'unité et ensuite ne s'applique pas aux basses pressions. La courbe vraie part de zéro, pour se raccorder vers $\theta = 0,5$ à la droite (22) qui ne passe pas par l'origine. Ces résultats sont conformes à ceux de Brillouin (1893), Raveau (1897), Kirstine Meyer (1900) et Daniel Bertbelot (1900).

6° Formule logarithmique de comparaison.

J'ai vérifié que la formule:

$$(27) \quad \log T_2 = a \cdot \log T_1 + b$$

conduit, pour des calculs presque aussi simples que ceux de (9), à des résultats remarquables dans un domaine étendu. Elle s'applique à tous les cas prévus pour (9), en particulier à la vaporisation des liquides purs et des mélanges de liquides sous rapport volumétrique constant, aux systèmes monovariants de dissociation. Quand (a) vaut un, on retrouve la loi de Bouzat.

7° Remarque sur les solutions saturées.

Sous la même pression osmotique ou la même tension de vapeur, les règles (9) et (27) sont applicables aux solutions saturées dans un solvant quelconque. Dans un mémoire ultérieur, je préciserai les conditions restrictives.

8° *Conclusions.*

Sous une même pression, deux systèmes monovariants, admettant les températures absolues T_1 et T_2 , obéissent à la règle :

$$T_2 = \frac{a \cdot T_1}{1 + b \cdot T_1}$$

sous les conditions strictes suivantes :

1° La pression totale est inférieure à quatre atmosphères;
2° Le nombre des phases et leur nature physique sont les mêmes dans les deux systèmes;

3° Une des phases est nécessairement gazeuse.

4° Les équations chimiques sont homographes ou assez voisines si les deux systèmes n'ont qu'une seule phase alors gazeuse. La précision est d'autant plus grande que les systèmes sont plus proches. La connaissance de la courbe (P, T_1) implique celle de tous les (P, T_2) à partir de deux données expérimentales. La règle ci-dessus montre que la loi de « Trouton-Le Chatelier » n'est qu'approchée et même parfois inexacte. Elle ne résulte pas de la relation logarithmique des tensions de Dupré-Hertz et, par cela même, ne fait pas double emploi avec cette dernière.

Ramsay et Young ont découvert cette règle en 1885, pour la vaporisation des liquides normaux, chimiquement voisins. Au cours de ce mémoire, j'ai précisé son domaine de validité, sa valeur théorique et sa valeur pratique. Je l'ai successivement étendue à la vaporisation de liquides très différents, à la sublimation, aux mélanges liquides, tels que les essences de pétrole et aux dissociations chimiques.

Dans tous les cas précédents, je la remplace par :

$$\log T_2 = a \cdot \log T_1 + b$$

guère plus compliquée et souvent plus précise.

N° 92. — Note de laboratoire. — Sur les combinaisons des oses et des diholosides avec l'aldéhyde acétique; par R. SUTRA (27.3.42).

La paraldehyde, en présence de SO_3H_2 , se condense avec les sucres en donnant des dérivés éthylidéniques correspondant à une molécule d'aldéhyde acétique par groupement hexose. En particulier, avec le glucose on a un mélange constitué par le 4.6-éthylidène glucose et un éthylidène glucose sirupeux donnant une phénylhydrazone bien définie. Avec le maltose et le saccharose on obtient des dérivés diéthylidéniques.

L'étude des composés acétoniques des oses a fourni des précisions intéressantes au point de vue de la constitution des sucres.

Les combinaisons des sucres avec l'aldéhyde acétique ont été peu étudiées; aussi, j'ai repris cette question et j'ai pu, en particulier, obtenir des diéthylidène-maltose et diéthylidènesaccharose : premiers exemples d'une combinaison aldéhydique avec un diholoside.

Ces combinaisons résultent de l'action de la paraldehyde (400 cm³) sur un sucre (16 g) en présence d'un catalyseur (SO_3H_2 , 0,02 cm³). C'est l'acide sulfurique qui s'est révélé l'agent de condensation le plus actif parmi les autres catalyseurs essayés : sulfate de cuivre anhydre, sulfate de sodium anhydre, chlorure de zinc. Le mélange réactionnel est agité jusqu'à dissolution complète, ce qui demande, en général, environ 24 heures. Après neutralisation de l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, la paraldehyde est éliminée par distillation sous pression réduite; le sirop obtenu est repris par de l'alcool absolu, celui-ci éliminé également par distillation sous pression réduite. Cette dernière opération est répétée de manière à éliminer les dernières traces de paraldehyde du sirop obtenu.

Auparavant, Helferich et Appel (1) avaient obtenu le 4.6-éthylidène glucose par action de la paraldehyde (90 g) sur le glucose (25 g) en présence d'acide sulfurique (0,22 cm³). Dans ce cas, il y a insuffisamment de paraldehyde pour dissoudre le produit formé qui reste en suspension. La réaction est également lente et demande environ une journée d'agitation malgré la proportion relativement grande de catalyseur.

Précédemment à ce travail, un autre éthylidène glucose avait été préparé par Hill et Hibbert (2) par action de l'acétylène sur le glucose dissous dans l'éthylène-glycol en présence de sulfate mercurique et d'acide sulfurique. Ces auteurs ont obtenu un sirop qu'ils ont considéré comme un éthylidène glucose par analogie avec l'action de l'acétylène sur l' α -méthylglucoside où, dans ce cas, on obtient

(1) HELFERICH et APPEL, *Ber.*, 1931, **64**, 1841. — (2) HILL et HIBBERT, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, **46**, 3115.

en monoéthylidène α -méthylglucoside cristallisé. Pour l'éthylidène glucose sirupeux, ils ne donnent ni analyse, ni pouvoir rotatoire, ni dérivé caractéristique.

En employant les proportions indiquées précédemment on obtient pour le glucose un sirop qui est dissous dans le minimum de chloroforme ou d'alcool absolu, cette solution est alors portée dans la glacière. Au bout de plusieurs jours il cristallise en faible proportion une substance qui est séparée de la solution. Elle est identique au 4.6-éthylidène glucose (point de fusion, mutarotation et pouvoir rotatoire, phénylosazone : aiguilles jaunes F. 185-186° (α)_D = - 79°,6 CHCl₃). Après élimination du solvant il reste un sirop, peu soluble dans l'eau froide, réduisant la liqueur cupro-potassique et fournissant une phénylosazone bien cristallisée F. 175° (α)_D = 59°,9 CHCl₃. Cette dernière est obtenue cristallisée en milieu hydro-alcoolique, puis recristallisée dans l'acétone aqueuse; la phénylosazone correspondant au 4-6 étant assez soluble dans un tel milieu reste en solution. Le sirop est donc un isomère du 4.6-éthylidène glucose, caractérisé par sa phénylosazone, et qui doit vraisemblablement se trouver dans le produit préparé par Hill et Hibbert.

L'action de la paraldehyde sur le glucose conduit donc à un mélange de mono-éthylidènes glucoses. Cette action est générale pour les oses et je l'ai vérifié pour le glucose mercaptan, le lévulose, le mannose et le galactose. En particulier avec le lévulose le sirop est constitué par un mélange dont une partie ne donne pas de phénylosazone et dont l'autre donne une phénylosazone identique à celle obtenue avec l'éthylidène sirupeux ((α)_D = + 60°,2 CHCl₃).

Avec les diholosides (maltose et saccharose) j'ai obtenu des produits sirupeux correspondant à des diéthylidènes. Le diéthylidène maltose est insoluble dans l'eau froide et ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

On voit donc, d'une manière générale, qu'une seule molécule d'aldéhyde acétique réagit par groupe hexose.

Institut de Biologie physico-chimique. Service de biochimie.

N° 93. — Sur les spectres de diffraction aux rayons X des différentes variétés d'amidon; par R. SUTRA (2.3.42).

Les spectres de diffraction aux rayons X des différentes variétés d'amidon se classent en deux groupes : type blé et type pomme de terre. Ces diagrammes diffèrent par les intensités relatives de quelques anneaux; certains pouvant être absents dans l'un ou l'autre groupe, les autres anneaux se correspondant. Il n'y a pas lieu de faire une distinction entre le type blé et le type arrow-root.

L'étude des spectres de diffraction aux rayons X des différentes variétés d'amidon a donné lieu à certaines controverses et un doute subsistait quant à la classification des différents diagrammes obtenus (1, 2 et 3).

Aussi il m'a paru intéressant de reprendre complètement cette question en examinant les spectres de diffraction d'un grand nombre de variétés d'amidon pour la raie Cu K α .

Les échantillons d'amidon ou de farine examinés provenaient principalement des collections de l'Institut National d'Agronomie de la France d'Outre-Mer et du Museum National d'Histoire Naturelle.

De la comparaison et de l'étude des très nombreux diagrammes obtenus, il résulte que les amidons peuvent se classer en deux types que je désignerai, par simple commodité, sous les noms de type blé et type pomme de terre.

Voici les caractéristiques du diagramme type blé :

Distance entre l'amidon et la pellicule photographique : 4,93 cm.

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 θ	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
0,95	5°30'	16,0	moyenne
1,75	10°4'	8,78	faible
1,95	11°11'	7,90	faible
2,60	14°46'	5,99	forte
2,95	16°40'	5,31	forte
3,15	17°43'	5,00	forte
3,55	19°48'	4,48	faible
4,15	22°50'	3,89	forte
4,85	26°12'	3,40	faible
5,75	30°15'	2,95	faible
6,50	33°24'	2,68	faible
7,70	37°59'	2,37	très faible
9,20	43° 1'	2,10	très faible
10,90	46°45'	1,94	très faible

Les variétés suivantes d'amidon correspondent à ce diagramme : arrow-root (5 variétés de différentes colonies), Marantha Arundinacea, fécula d'Envers (Marantha), manioc (Manihot Utilissima), Cycas Circinalis, fécula de patate douce (Convolvulus Batatas), fécula du chou caralbe, fécula de topinambour, farine de banane, Batatas paniculata, fécula de patate, fécula de manioc moussache (2 variétés), farines de riz, de seigle, de haricots, de lentilles, de pois, amidon de blé, amidon de maïs, farine de plantain (Musa paradisiaca), amidon de Taro, fécula de Cucurbita Pipo, sagou, tapioca, Aponogetin momostachyum, Arom Italicum, Draconium polyphyllum, farine de Zayore (Xanthosoma sagittifolium).

Les caractéristiques du diagramme type fécula sont les suivantes :

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 θ	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
0,95	5°30'	16,0	forte
1,75	10°4'	8,78	faible
1,95	11°11'	7,90	faible
2,45	13°57'	6,34	moyenne
2,60	14°46'	5,99	moyenne
3,00	16°56'	5,23	forte
3,50	19°33'	4,54	faible
3,90	21°35'	4,11	Moyenne
4,30	23°34'	3,77	moyenne
4,75	25°43'	3,46	faible
5,80	30°28'	2,93	très faible
6,60	33°48'	2,65	très faible
7,70	37°59'	2,37	très faible

Distance entre l'amidon et la pellicule photographique : 4,93 cm.

Les variétés suivantes d'amidon correspondent à ce diagramme : fécula de pomme de terre, fécula du fruit de l'arbre à pain, Cucumis prophetarum, Canna Edulis, fécula de Tolomane, fécula de Cousse Couche (Discorea bulbifera).

Les différences entre les deux types sont les suivantes :

Fécula de pomme de terre

$d = 16 \text{ \AA}$	intensité forte
	anneau net
$d = 6,34$	intensité moyenne
$d = 5,99$	intensité moyenne
$d = 5,23$	intensité forte
	n'existe pas
$d = 4,11$	intensité moyenne
$d = 3,77$	intensité moyenne

Blé

$d = 16 \text{ \AA}$	intensité moyenne
	anneau souvent flou
	n'existe pas
$d = 5,99$	intensité forte
$d = 5,31$	intensité forte
$d = 5,00$	intensité forte
	n'existe pas
$d = 3,89$	intensité forte

Tous les autres anneaux se correspondent.

Les constantes données pour les anneaux sont en accord avec les chiffres publiés par Naray-Szabo (1) et par Katz et ses collaborateurs (2). Ces derniers ont fait une distinction entre le type blé et le type arrow-root se basant sur le fait que l'anneau $d = 16 \text{ \AA}$ n'existait pas pour le blé alors qu'il était d'intensité moyenne et très net pour l'arrow-root. Or, des très nombreux diagrammes obtenus pour le type blé, il résulte que cet anneau est toujours présent sans toutefois présenter la même netteté que dans le cas de l'arrow-root et qu'il ne peut s'agir de diffusion autour de la tache centrale. Il n'y a donc pas lieu de faire un groupe distinct pour l'arrow-root. Il faut remarquer que les farines ne donnent généralement pas de beaux diagrammes et ce fait est imputable aux impuretés qui donnent un voile général et également au commencement de dégradation dû aux procédés d'extraction. C'est pourquoi, jusqu'à présent, la présence de l'anneau $d = 16 \text{ \AA}$ n'avait pas été signalé dans un grand nombre de variétés d'amidon (principalement les céréales).

Les anneaux $d = 8,78$ et $d = 7,90$ ne figurent pas dans les mémoires précédents (1 et 2), à la place se trouve dans le mémoire de Katz un anneau $d = 8,34$ qu'il désigne comme anneau flou et Naray-Szabo indique la possibilité de deux anneaux.

Je n'ai pas cru devoir numérotter les anneaux : le numérotage est déjà différent dans les mémoires de Katz et de Naray-Szabo. Le plus simple est de désigner les anneaux par leur distance réticulaire ; d'autant plus qu'un progrès technique peut permettre le dédoublement de certains anneaux.

Il est intéressant de signaler qu'en général les variétés d'amidon qui appartiennent au type blé proviennent de plantes dans lesquelles l'amidon, substance de réserve, se forme dans les parties aériennes de la plante (céréales) ; tandis que les variétés qui appartiennent au type pomme de terre, l'amidon se forme dans les parties souterraines de la plante (tubercules). Il est possible qu'il existe un lien entre cette observation et le fait que par une forte hydratation l'amidon type blé donne un

diagramme type pomme de terre, alors que dans les mêmes conditions le diagramme de la fécule n'est pas modifié.

Les diagrammes de rayons X ont été obtenus avec la collaboration de M. Charbonnière.

(1) S. V. NARAY-SZABO, *Lieb. Ann.*, 1928, 465, 299. — (2) KATZ et ses collaborateurs, *Zeit. phys. Chem. (A)*, 1930, 150, 37. — (3) S. V. NARAY-SZABO, *Zeit. phys. Chem. (A)*, 1930, 161, 420.

Institut de Biologie physico-chimique. Service Biochimie.

N° 94. — Sur le gonflement de l'amidon et les modifications des spectres de diffraction de rayons X au cours de ce gonflement; par R. SUTRA (27.3.42).

Le gonflement de l'amidon se produit en deux phases distinctes. Dans une première phase, il y a simple gonflement et aucune modification de propriétés. Dans la seconde phase la gélification se produit et les propriétés colloïdales de l'amidon se modifient. Ces phases se traduisent par deux droites nettement distinctes. Le gonflement a été étudié par action : de la température sur l'eau, d'une solution aqueuse de soude ou de sulfocyanures (Na, K, NH_4 , Ba, Ca) et de formamide.

Par dessiccation la structure de l'amidon révélée par les diagrammes de rayons X ne disparaît pas. Au cours de la gélification les amidons donnant un diagramme du type blé se modifient pour fournir un diagramme du type fécule (dimorphisme de l'amidon). Les spectres de diffraction obtenus par précipitation par l'alcool des empois d'amidon donnent des diagrammes de liquide; mais, ceux-ci ne constituent pas la preuve d'une étape intermédiaire entre le passage du type blé au type pomme de terre.

A la température ordinaire l'amidon est pratiquement insoluble dans l'eau et celle-ci n'a aucune action notable; il contient de 12 à 18 0/0 d'eau suivant les variétés. Cette teneur en eau dépend de la tension de vapeur. Dans une atmosphère saturée l'amidon absorbe plus de 30 0/0 de son poids en eau. Cette teneur diminue au fur et à mesure que la tension baisse, ce qui se vérifie en plaçant l'amidon dans un exsiccateur contenant des mélanges en proportions variables d'acide sulfurique et d'eau. Sous pression réduite en présence d'acide sulfurique ou mieux d'anhydride phosphorique l'amidon est complètement desséché; il est alors hygroscopique et reprend rapidement son eau dans l'atmosphère.

Les meilleurs spectres de diffraction de rayons X de l'amidon sont obtenus pour une teneur en eau de 16 0/0. Si la teneur en eau est plus élevée, plus faible ou nulle le voile de diffusion augmente; les anneaux de diffraction tendent à s'élargir et deviennent moins nets; ceux décrits d'intensité faible dans le diagramme normal tendent à disparaître.

On ne peut cependant pas en conclure que la structure révélée par les rayons X disparaît par dessiccation de l'amidon. D'après Katz et ses collaborateurs (1) les anneaux de diffraction correspondant à la fécule de pomme de terre disparaîtraient par dessiccation : ce fait n'a pu être vérifié sur une fécule préparée au laboratoire. Ces auteurs reconnaissent d'ailleurs que pour les autres variétés d'amidon, il n'est pas possible dans les mêmes conditions de faire disparaître les anneaux : ce qui est conforme aux observations indiquées précédemment sur tous les amidons.

L'eau, à froid, n'entraîne donc aucune modification dans la constitution de l'amidon.

Pour observer des transformations du spectre de diffraction de rayons X il faut qu'il y ait eu gonflement appréciable (formation d'empois ou gélification) de la micelle d'amidon. Ce gonflement se produit par action : soit de la chaleur (préparation classique de l'empois), soit à froid de solutions alcalines, de solutions saturées de sulfocyanures des divers métaux, soit par la formamide.

Par emploi de solutions aqueuses de soude on trouve les résultats suivants en fonction de la concentration : jusqu'à 6 N/100 très léger gonflement; de 7 à 8 N/100 gonflement appréciable, une faible partie de l'amidon passe en solution; de 8 N/100 à N/10 fort gonflement (gel), il y a toujours deux phases distinctes, la proportion d'amidon passé en solution devient plus importante; de N/10 à 1,3 N/10 presque tout l'amidon se disperse dans la solution alcaline; pour 1,3 N/10 il n'y a plus qu'une phase et l'empois est complètement formé. Ces résultats sont valables pour un mélange de 0,5 g d'amidon pour 20 cm³ de solution alcaline et à la température du laboratoire (environ 20°).

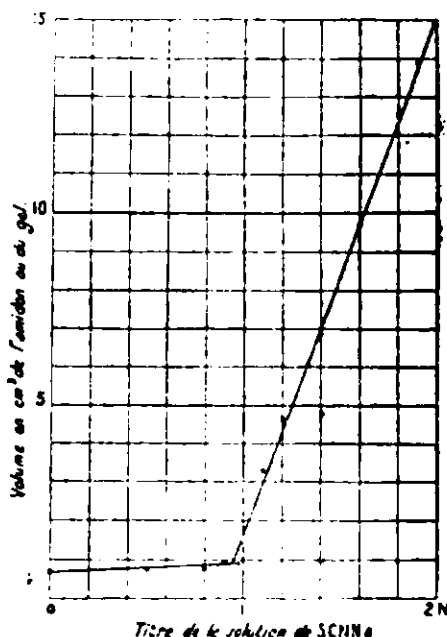
Avec une solution saturée de sulfocyanure de sodium la dispersion est totale, la solution est parfaitement limpide et se filtre facilement si la proportion d'amidon est inférieure à 2 0/0, il y a prise en masse par formation d'empois pour une proportion supérieure. Ce fait s'observe pour les autres sulfocyanures si la proportion d'amidon est supérieure à 3 0/0. Pour des concentrations moins élevées il y a formation de deux phases : une gelée plus ou moins opalescente et la solution

concentrée du sel contenant toujours une certaine proportion d'amidon. Avec les sulfocyanures de potassium et d'ammonium le résultat est comparable à celui des solutions de soude 8 N/100 à N/10; pour les sulfocyanures de baryum et de calcium à celles dont la concentration est supérieure à N/10.

Pour l'étude de ces phénomènes de gonflement, le procédé le plus pratique consiste à préparer dans des éprouvettes à gaz une solution de 15 cm³ soit de soude, soit de sulfocyanure d'un titre connu; puis, peser exactement la quantité requise d'amidon (0,4 g), agiter quelques minutes énergiquement le mélange, répéter l'agitation de temps en temps pendant quelques heures et finalement lire au bout de 24 heures le volume d'amidon ou de gel en tapotant légèrement de façon à avoir une surface plane. Dans ces conditions les nombres sont reproductibles et donnent l'allure générale du phénomène qui est la même aussi bien pour une solution alcaline que pour une solution de sulfocyanure.

Voici, à titre d'exemple, les mesures faites avec un amidon de blé (0,4 g) et une solution de sulfocyanure de sodium (15 cm³):

Titre de la solution de sulfocyanure (en normalité)	Volume occupé par l'amidon ou le gel en cm ³
0	0,70
0,5	0,75
0,8	0,80
0,9	0,90
1	1,25
1,1	8,85
1,2	4,65
1,4	6,85
1,6	9,70
1,8	12,50
1,9	18,90
2	15



La première droite traduit le simple gonflement (première phase), la seconde la formation d'empois ou gélification (deuxième phase); le point d'intersection peut définir à une température donnée le titre à partir duquel la gélification commence. Notons qu'au cours du simple gonflement l'amidon conserve le même spectre de diffraction de rayons X que l'amidon primitif.

Le grain d'amidon gonfle à froid dans la formamide, sans toutefois s'y disperser comme il le fait dans l'eau chaude. Si l'on agite un mélange de formamide et d'amidon, on constate après repos deux phases, la phase inférieure est une gelée constituée par le grain d'amidon gonflé dans la formamide, la couche supérieure par de la formamide pure. La quantité de formamide contenue dans une gelée est variable d'un échantillon d'amidon à l'autre. Si l'on reprend la gelée par l'eau, il se forme un empois qui, placé sur une assiette poreuse, donne, par dessiccation une plaque translucide. Celle-ci possède la propriété de gonfler dans l'eau à froid et de ne pas se désagréger ou se disperser sous l'action de l'eau bouillante même sous pression à 140°. Ces plaques peuvent être également obtenues soit avec

l'empois préparé dans l'eau chaude, soit avec une solution alcaline, soit avec une solution de sulfocyanure.

Tout gonflement de l'amidon entraîne donc des modifications de l'amidon primitif : une partie se dissout toujours et l'autre donne un amidon qui se gonfle dans l'eau froide; ces propriétés sont plus ou moins accusées suivant le réactif employé.

Rappelons que l'amylopectine et l'amylose sont préparées après gonflement de l'amidon dans des solutions de soude dont la concentration varie entre 7 N/100 et 8 N/100; les faits indiqués précédemment montrent bien que ces substances ne peuvent être considérées comme les deux constituants de l'amidon : ce qui est encore souvent indiqué dans la littérature actuelle (1, 2 et 3).

Pour observer des modifications du spectre de diffraction de rayons X il faut qu'il y ait eu au préalable gélification de la micelle d'amidon; cette action se manifeste comme nous venons de le voir par élévation de température d'une suspension d'amidon dans l'eau ou par addition à froid d'une solution alcaline, ou d'une solution saturée de sulfocyanure, ou de formamide à l'amidon.

Pour étudier l'action de l'eau seule, j'ai préparé des lamelles de la façon suivante : 0,5 g d'amidon sont chauffés progressivement et en agitant dans 35 cm³ d'eau jusqu'à ce que l'amidon et l'eau ne constituent plus qu'une phase. Cette pâte semi-fluide est étendue sur une plaque poreuse de 10 cm. de côté. Au bout de quelques heures il est possible, dans la plaque translucide formée, de découper des lamelles qui ont été examinées aux rayons X.

J'ai indiqué précédemment (4) que les différentes variétés d'amidon pouvaient se classer au point de vue de leurs spectres de diffraction de rayons X en deux types : type blé et type pomme de terre.

L'expérience montre que les diagrammes de lamelles donnent pour toutes les variétés d'amidon le même spectre qui est un spectre type pomme de terre; c'est-à-dire que tous les amidons donnant un spectre type blé se transforment et donnent finalement un spectre type pomme de terre.

Des essais de tension sur ces lamelles n'ont provoqué aucun phénomène d'orientation. Les mêmes lamelles peuvent être obtenues et les mêmes observations faites avec une solution saturée de sulfocyanure de sodium (0,5 g amidon, 35 cm³ solution saturée titre 3,45 N; lamelle préalablement lavée à l'eau avant examen aux rayons X) et une solution diluée de soude (0,5 g amidon, 35 cm³ d'eau; à ce mélange on ajoute lentement et en agitant 5 cm³ NaOH N). Les diagrammes ne sont nets que si l'empois est parfaitement fait et l'amidon complètement dispersé.

Ces résultats ne sont valables que pour une déshydratation lente; si, par précipitation à l'alcool, celle-ci est rapide, la poudre blanche obtenue donne un diagramme composé généralement de trois anneaux larges assez flous, ressemblant à un diagramme de liquide. Dans quelques cas, on y distingue des anneaux affaiblis de l'amidon primitif. Ces diagrammes rappellent ceux obtenus avec le pain, dont les spectres sont assez variables même sur le même échantillon.

Voici, par exemple, les caractéristiques de deux diagrammes; l'un obtenu avec du pain, l'autre avec une solution de sulfocyanure de sodium après précipitation de l'empois par l'alcool.

Diagramme du pain.

Distance entre l'amidon et la pellicule photographique : 4,93 cm (a).

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2 θ	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
1,30	7°31'	11,8	faible
2,25	12°50'	6,9	faible
2,60	14°36'	6,0	très faible
3,00	16°56'	5,2	faible
3,55	19°48'	4,5	moyenne
4,15	22°50'	3,9	faible

Diagramme de précipitation.

1,05	6° 5'	14,6	moyenne
2,10	12° 1'	7,4	moyenne
3,50	19°32'	4,5	moyenne

On obtient ces diagrammes chaque fois que l'amidon ou le produit résultant de certaines actions chimiques ou biochimiques a été précipité par l'alcool; ainsi, l'amidon soluble de Zulkowsky, la dextrine appelée amylose et les dextrines de Schardinger fournissent ce genre de diagrammes. Toutefois j'ai observé que les précipités obtenus par addition d'alcool à un empois d'amidon soumis à une nouvelle hydratation et desséchés lentement donnent un spectre analogue à celui du type

(a). — Distance adoptée pour tous les diagrammes de ce mémoire.

fécule. Il ne faut donc pas voir dans les diagrammes de précipitation à l'alcool un spectre propre à l'amidon et les considérer comme le témoignage d'un stade intermédiaire entre le type blé et le type pomme de terre (1).

Comme l'amidon donne un diagramme de diffraction de rayons X consistant en une série d'anneaux concentriques, la constitution du grain d'amidon peut être envisagée comme constituée par des zones dans lesquelles les atomes constitutifs de l'amidon s'ordonnent régulièrement et périodiquement dans les trois directions de l'espace (5). On comprend alors que par une déshydratation rapide de l'empois l'arrangement n'a pas le temps de se produire et que dans ce cas le diagramme obtenu est un diagramme de liquide. Par déshydratation lente, cet arrangement se produit et donne quelque soit l'amidon un diagramme du type pomme de terre.

Ce point de vue est confirmé du fait que l'ultracentrifugation de l'empois d'amidon conduit à un produit qui donne aux rayons X un diagramme de liquide.

Il faut donc voir dans le phénomène du passage du type blé au type pomme de terre, un phénomène analogue à celui qui se produit dans la mercerisation de la cellulose dans des conditions à peu près semblables (action des solutions de soude). Les différences de diagramme entre le type blé et le type pomme de terre seraient donc imputables à un dimorphisme de l'amidon (5).

L'étude du gonflement de l'amidon dans la formamide confirme ces hypothèses.

L'amidon de blé gonflé pendant 24 heures dans la formamide est précipité lentement par de l'alcool. Le diagramme obtenu est un diagramme mixte qui contient les anneaux communs au blé et à la pomme de terre et certains anneaux propres soit au blé, soit à la pomme de terre. Voici les caractéristiques de ce diagramme :

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2θ	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
0,95	5°30'	16,0	faible
1,95	11°11'	7,90	faible
2,45	13°57'	6,34 (fécule)	moyenne
2,70	15°19'	5,77	moyenne
2,95	16°40'	5,31	moyenne
3,20	17°59'	4,93 (blé)	moyenne
3,90	21°35'	4,11 (fécule)	moyenne
4,35	23°48'	3,73	moyenne
5,05	27° 7'	3,29	faible
5,75	30°15'	2,95	faible
6,50	33°24'	2,63	faible
7,70	37°59'	2,37	très faible

Si l'on prolonge l'action de la formamide, la largeur des anneaux devient plus grande, la diffusion augmente et l'on obtient des diagrammes analogues au pain. D'une manière générale l'ordonnance régulière et périodique des atomes constitutifs de l'amidon qui donne lieu aux anneaux de diffraction, tend rapidement à se détruire si l'on prolonge l'action des réactifs et dans beaucoup de cas disparaît complètement comme dans les dérivés chimiques (acétylés, méthylés).

La fécule de pomme de terre étant plus résistante que l'amidon de blé et donnant lieu, après traitements successifs à des diagrammes dont le voile de diffusion est beaucoup moins important, je l'ai utilisé pour les essais suivants. La fécule est gonflée avec de la formamide; par addition rapide d'alcool, la gelée obtenue est transformée en poudre et celle-ci lavée soigneusement à l'alcool pour éliminer l'excès de formamide.

Le diagramme de la poudre est composé de trois anneaux diffus dont les diamètres moyens et les distances réticulaires sont donnés dans le tableau suivant :

Diamètre des anneaux en cm	Angle 2θ	Distance réticulaire en angstroms	Intensité
1,05	6°05'	14,6	forte
2,20	12°35'	7,0	moyenne
3,50	19°33'	4,5	moyenne

La poudre est additionnée d'eau; une partie passe en solution, l'autre gonfle. Cette dernière, par dessiccation, fournit une lamelle dont le spectre est du type pomme de terre. La solution est divisée en deux fractions : l'une est précipitée par l'alcool, l'autre est évaporée sous pression réduite. Le diagramme de la première fraction est analogue à celui obtenu par précipitation par l'alcool de la fécule gonflée à la formamide :

1,15	6°39'	13,3	faible
2,10	12° 1'	7,4	moyenne
3,45	19°17'	4,6	moyenne

La seconde fraction donne un diagramme un peu flou, mais caractéristique du type pomme de terre.

On peut en conclure : 1° dans la première phase du gonflement, aucune modification notable de l'amidon ne se produit; 2° dans la seconde phase (gélification) les propriétés colloïdales de l'amidon se modifient et l'on assiste à une transformation du diagramme type blé en type pomme de terre (dimorphisme); 3° les diagrammes de diffraction obtenus par précipitation des empois par l'alcool ne sont pas la preuve d'un stade intermédiaire entre le type blé et le type pomme de terre, mais traduisent un arrangement désordonné des atomes constitutifs dû à une déshydratation rapide.

Remarquons, pour terminer, que dans le cas de la fécule, le diagramme reste toujours le même et ne donne aucun des changements de propriétés de l'amidon. L'étude des spectres de diffraction des rayons X, seule, reste ainsi insuffisante pour expliquer des propriétés aussi complexes et aussi difficilement interprétables que celles de l'amidon.

Les diagrammes de rayons X ont été obtenus avec la collaboration de M. Charbonnière.

(1) KATZ et SEIBERLICH, *Zell. phys. Chem. (A)*, 1939, 188, 146. Katz et ses collaborateurs ont publié trente mémoires sur ces questions, cette dernière référence permettra de retrouver les autres. (2) Voir à ce sujet R. SUTRA, *Le problème de la Constitution de l'amidon. Les différents aspects de la question*, Paris, 1934, Hermann. — (3) S. V. NARAY-SZABO, *Zell. phys. Chem. (A)*, 1930, 151, 420. — (4) R. SUTRA, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 7-8, 795. — (5) G. CHAMPETIER et R. SUTRA, *Traité de chimie organique de Grignard*, Paris, 1938, 8, 789, Masson.

Institut de Biologie physico-chimique. Service de Biochimie.

N° 95. — La phtaloyl-6-7 coumaranone et ses dérivés; par M. Ch. MARSCHALK (27.3.42).

L'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 se laisse facilement cycliser en phtaloyl-6.7 coumaranone-2 sa lactone, celle-ci contient un groupement méthylénique très actif qui est mis en évidence par des condensations diverses avec les aldéhydes, la p-nitrosodiméthylaniline, l'isatine et son α-anide, la thionaphtènequinone et son p-diméthyl-amino-anile-2, l'acénaphthènequinone.

Le phtaloyl-6.7 coumaranedione-2.3 p-diméthylamino-anile-3 est à son tour susceptible de condenser avec des groupements méthyléniques actifs par exemple le β-oxythionaphtène. Les réactions qui conduisent à l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 et à sa lactone ont pu être appliquées à la synthèse de leurs produits de substitution et à celle de coumaranones-2 polynucléaires contenant 4 et 5 noyaux benzéniques condensés.

Dans un travail antérieur (1) nous avons décrit la synthèse de l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2; nous y avons mentionné brièvement sa lactone, la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 et sa formation par l'action de l'anhydride acétique sur cet acide.

En 1938, au cours d'une conférence d'un caractère plus général (2) nous avons pris date d'une série de dérivés de cette substance, mais d'autres travaux plus urgents ne nous ont pas permis depuis de terminer nos recherches dans ce domaine.

Des publications récentes de P. Chovin (3) qui présentent une analogie étroite avec certaines de nos recherches nous obligent pourtant à en publier dès maintenant quelques résultats essentiels quoique fragmentaires.

La présente note a pour but principal de décrire la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 et de mettre en évidence la réactivité de sa fonction méthylénique. Le mémoire suivant traitera de sa transformation en diphtaloyl-iso-oxindigole.

Les travaux de Kostanecki Czaplicki et Lampe sur les iso-oxindogénides (4), ceux de A. Wahl sur les condensations de l'oxindole (5) ainsi que les recherches de Friess (6) et ses collaborateurs sur les oxindigoldes permettaient de prévoir une réactivité prononcée du groupement méthylénique de notre lactone.

Cette prévision a été pleinement confirmée par l'expérience.

La phtaloyl-6.7-coumaranone-2 se forme très facilement lorsqu'on chauffe l'acide oxy-1-antraquinonyl-acétique-2 avec l'anhydride acétique à reflux pendant quelques minutes.

Cette substance, très faiblement colorée en crème, se laisse facilement retransformer en acide libre, soit par la lessive de soude à chaud, soit par l'acide sulfurique concentré. A froid, par contre, la lessive de soude diluée la transforme en un sel soluble de couleur violette. Celui-ci précipite facilement en présence d'un excès de soude et régénère la lactone inaltérée par l'action de l'acide acétique. Il doit être considéré comme un énolate.

Nous avons surtout étudié les possibilités de condensation de la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 avec les aldéhydes et la p-nitroso-diméthylaniline d'une part, celles du type indigolde et isoindigolde d'autre part.

Les condensations avec les aldéhydes aromatiques se font aisément et conduisent aux phthaloyl-iso-oxindogénides.

La condensation avec la *p*-nitrosodiméthylaniline peut être réalisée facilement en suspension alcoolique en présence d'une trace de pipéridine, elle a même lieu en absence de catalyseur. La substance d'aspect noir violacé à l'œil nu et bleu en solution se comporte comme le *p*-diméthyl-aminoanile-3 de la phthaloyl-6.7-coumaranedione-2.3, elle permettra probablement d'accéder par hydrolyse à cette substance fondamentale encore inconnue.

L'isatine donne par condensation avec la phthaloyl-6.7-coumaranone-2 un chromogène orangé brun entièrement différent du produit de condensation analogue avec l' α -isatineanilide, tout en ayant la même composition centésimale. Comme ce dernier ne peut-être que du type des indirubines (2-3') le premier doit correspondre au type isoindigolde (3-3').

La thionaphtènequinone réagit avec la phthaloyl-6.7-coumaranone-2 en donnant un mélange duquel on peut isoler un chromogène identique au produit de condensation de la même coumaranone avec le thionaphtènequinone-*p*-diméthylaminoanile-2.

La même substance peut encore être préparée par condensation du phthaloyl-6.7-coumaranedione-*p*-diméthylamino-anile-3 avec le β -oxythionaphtène. La constitution est donc bien du type des indirubines (2-3'). La thionaphtènequinone, contrairement à l'isatine, a donc réagi avec le groupe cétonique en 2, anomalie qui a déjà été constatée dans des cas analogues (7).

L'acénaphthènequinone du fait de sa constitution symétrique ne peut donner qu'un seul produit de condensation mi-isoindigolde mi-indigolde, on connaît les produits de condensation analogues avec l'oxindole (8) et le thiooxindole (9). Nous reviendrons à cette substance rouge-orangé dans le mémoire suivant.

Notre méthode pour l'introduction de chaînes latérales dans le noyau anthraquinonique offre la possibilité de préparer certains acides oxy-1-anthraquinonyl-acétiques-2 substitués dans le noyau anthraquinonique ainsi que leurs lactones. Nous avons ainsi préparé à partir de la quinizarine et de son éther monométhyle les oxy-4- et méthoxy-4-phthaloyl-6.7-coumaranones-2 ainsi que la nitro-4-phthaloyl-6.7-coumaranone-2 par nitration de l'acide correspondant suivie d'une cyclisation par l'anhydride acétique, elle forme des aiguilles jaunes. Nous avons déjà montré antérieurement que cette méthode de synthèse n'était pas limitée aux dérivés de l'anthraquinone mais pouvait être appliquée à ses benzologues.

Nous avons ainsi pu introduire le radical $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ en position 2 de la dioxy-1.4-naphtacène-quinone-5.12 et de la dioxy-1.4-pentacènediquinone-5.14.7.12 et réaliser par cyclisation de ces acides la synthèse de coumaranones-2 polynucléaires qui accusent également une réactivité prononcée envers les aldéhydes et autres substances déjà mentionnées.

Vu les nombreuses possibilités de synthèse qui sont offertes par toute substance nouvelle renfermant un groupe méthylénique actif, possibilités que nous n'avons illustrées que par quelques exemples typiques, il est permis de prévoir la synthèse de très nombreux chromogènes nouveaux par la voie que nous venons de tracer.

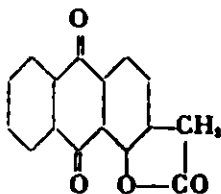
L'entreprise d'une étude de ce genre par un chercheur isolé ne nous paraît pourtant justifiée que lorsqu'elle est subordonnée à une idée directrice d'un ordre plus général.

Le point de vue pratique qui s'offre en premier lieu, soit l'emploi des produits en question comme colorants à cuve, semble devoir être écarté à cause de la sensibilité de ces chromogènes de nature lactonique envers les alcalis.

Considérant l'état inachevé de notre étude nous nous bornons pour l'instant à décrire notre substance fondamentale, la phthaloyl-6.7-coumaranone-2, et nous résumons dans un tableau les caractéristiques de quelques produits de condensation typique qui en dérivent, nous réservant la possibilité d'une publication plus complète sur ce sujet en temps opportun.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Phthaloyl-6.7-coumaranone-2.



Une suspension de 5 g d'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 dans 50 cm³ d'anhydride acétique est chauffée à reflux pendant 10 minutes environ. L'acide

entre d'abord en solution, puis sa lactone précipite à l'état cristallin. Elle est recueillie par filtration et lavage à l'alcool. La poudre cristalline, faiblement colorée en gris verdâtre, est recristallisée du nitrobenzène ou de beaucoup d'acide acétique glacial avec addition de noir animal. Le produit pur se présente sous forme de petites aiguilles très faiblement colorées en crème. Il est très peu soluble dans l'alcool, mieux dans l'acide acétique glacial, facilement dans le nitrobenzène.. Mis en fine division par précipitation de sa solution acétique dans beaucoup d'eau, il est insoluble dans une solution de bicarbonate de sodium contrairement à l'acide primitif, il ne contient donc plus de fonction COOH libre. Dans une solution aqueuse de carbonate de sodium diluée il se dissout à froid en donnant une solution bleu-violette qui régénère la lactone par acidulation, la lessive de soude diluée produit le même effet. Ces solutions alcalines correspondent très probablement à la formation d'un énoate. A chaud, la couleur initiale de la solution alcaline vire rapidement au rouge cerise. Cette solution acidulée par l'acide chlorhydrique dépose un précipité jaune d'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2. F. : 236°-237°.

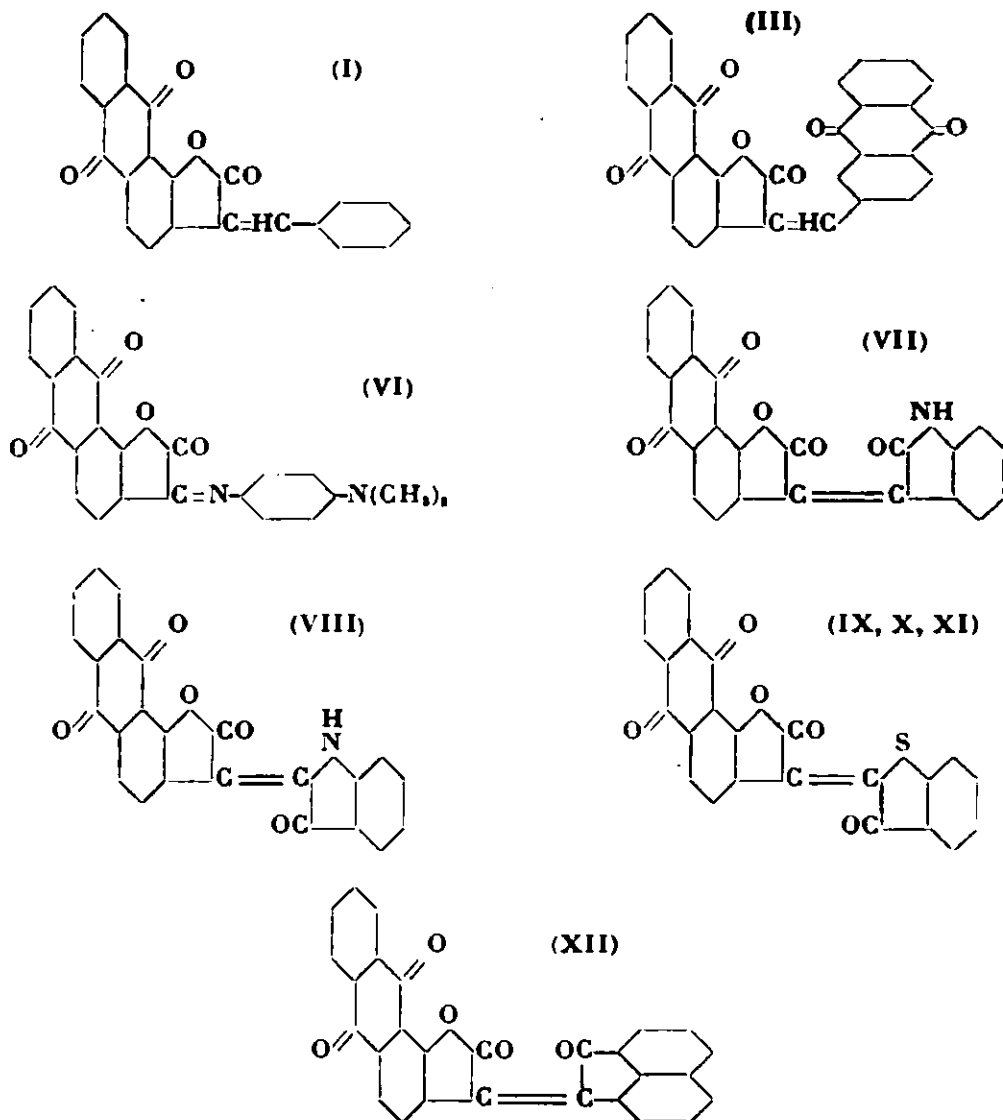
Une hydrolyse quantitative démontre qu'il s'agit en réalité d'une lactone et non d'un dérivé acétylé.

1 g de produit donne 1,0058 g de produit d'hydrolyse. Théorie pour la lactone, 1,06 g; pour l'acide acétoxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 = 0,87 g.

$C_{21}H_{10}O_4$ calculé C 72,7 H 3,03
trouvé 72,83, 72,62 3,24, 3,28

La phthaloyl-6.7-coumaranone-2 est également sensible aux acides. Par l'acide sulfurique concentré au bain-marie, elle est rapidement hydrolysée. Elle se prête à

Produit de condensation entre :	Procédé N°	Aspect	P. F. immédiat	Solution dans H_2SO_4 conc.	Précipité dans l'eau glacée	Virage à la soude diluée	Cuve
(I) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + bensaldéhyde.	2 ou 8	aiguilles jaune- verdâtre	308°	violet- rouge	jaune	faible ternisae- ment	orangé- jaunâtre
(II) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + aldéhyde salicylique	3	aiguilles jaune d'or	300°	orangée	jaune d'or	brun jaune	rouge- orangé
(III) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + aldéhyde anthraquinonique-2.	1	aiguilles jaune- verdâtre	415°	orangée	jaune verdâtre	brun orangé	rouge- orangé
(IV) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + méthoxy 2-anthraquinone aldéhyde-1.	1 ou 3	prismes jaune- verdâtre	398°	rouge- orangé	jaune verdâtre	jaune	orangée
(V) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + aldéhyde p-diméthylamino benzoïque.	1	aiguilles noir- violacé	346°	rouge cerise	brun violacé	brun	orangée
(VI) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + p-nitrosodiméthylaniline.	2	fines aiguilles brun- violacé	328°	orangé	jaune vire au violet après lavage	violet	brun- jaune
(VII) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + isatine.	2	plaques brunes	337°	rouge orangé	brun jaune terne	rouge- violet	vert bouteille
(VIII) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + a-isatine-anilide.	4	aiguilles brun- violet	448°	vert- olive terne	rouge- brun	corinthe	brun- jaune
(IX) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + thionaphtène-quinone,	3	aiguilles brun- rouge	447°	vert bouteille	rouge violacé	rouge- violacé	olive à froid orangé à chaud
(X) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 + thionaphtène-quinone p-diméthylamino anile-2.	5	aiguilles brun- rouge	450°	vert bouteille	rouge- violacé	rouge- violacé	olive à froid orangé à chaud
(XI) p-oxythionaphtène + phthaloyl-6.7 coumaranone-2.3 p-diméthylamino anile-3.	4 ou 5	d°	440-441°	d°	d°	d°	d°
(XII) Phthaloyl-6.7 coumaranone-2 et acénaphtène-quinone.	1	prismes rouges	302°	brun- terne	rouge- orangé	rouge violet	vert olive



de nombreuses réactions de condensation (voir le tableau). Son point de fusion immédiat sur bloc d'or est de 304° avec décomposition.

Procédés de préparation mentionnés dans le tableau.

Quantités équimoléculaires :

- 1° Solution acétique glacial à reflux + trace de pipéridine;
- 2° Solution alcoolique à reflux + trace de pipéridine;
- 3° Pyridine anhydre + pipéridine;
- 4° Anhydride acétique sans catalyseur;
- 5° Acide acétique glacial sans catalyseur.

(1) C. MARSCHALK, F. KÖNIG, N. OUROUSSOFF, *Bull.*, 1936, 5^e série, 3, 1566. — (2) Ch. MARSCHALK, *De l'observation fortuite à la synthèse dirigée. Recherches dans la série de l'anthracène et de ses benzologues. Annuaire des Anciens Elèves E. C. M.*, 1938, p. 111. — (3) P. CHOVIN, *Comptes rendus*, 1941, 212, 549. — Procès-verbal de la séance de la Société Chimique de France du 13 juin 1941, *bull.* 5^e série, 8, 645. — (4) St. de KOSTANECKI, S. CZAPLICKI, V. LAMPE, *Ber.*, t. 42, p. 829. — (5) A. WAHL, *Bull.*, 1935, 2, 1221, conférence avec bibliographie. — (6) K. FRIESS, A. HASSELBACH, *Bér.*, t. 44, p. 124. — (7) A. WAHL, BAOUARD, *Compte rendu*, 1913, 156, 898. — KALLE, *D. R. P.* 241.327. — MARTINET, *Les Indigoides*, 1934, p. 280. — (9) C. MARSCHALK, *J. Prakt. Chem.*, 1913, 88, 246.

Service Scientifique des Établissements Kuhlmann.
Usine de Villers-Saint-Paul (Oise).

N° 195. — Dérivés dissymétriques de la phényl-éthyl-éthylènediamine; par A. FUNKE et J.-P. FOURNEAU (15.5.42).]

Les diamines du type $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.R$ ($H = \text{alcoyl, aryl ou aralcoyl}$) préparent en réduisant par le sodium et l'alcool amylique les bases de Schiff obtenues en chauffant la phényléthyléthylènediamine avec les aldéhydes. Elles jouissent de propriétés physiologiques intéressantes et agissent, en particulier, sur le cœur et le système nerveux végétatif.

La phényléthyl-éthylènediamine est mentionnée dans un travail de Rameau (1) qui l'a décrite comme un liquide bouillant entre 120° et 125° sous 12 mm. Rameau l'a obtenue avec de très faibles rendements en réduisant un mélange d'éthylènediamine et d'aldéhyde phényl-acétique, par le sodium en milieu alcoolique.

En opérant dans les mêmes conditions que Rameau, on obtient effectivement une très petite quantité de base bouillant vers 128° sous 8 mm., mais cette base est décomposée par l'acide chlorhydrique en libérant de l'aldéhyde phénylacétique, et il y a tout lieu de penser qu'elle est formée surtout, sinon en totalité, par la base de Schiff non réduite.

La phényléthyl-éthylènediamine se prépare avec de bons rendements en chauffant une molécule de chlorure de phényléthyle avec 4 molécules d'éthylènediamine monohydratée. On opère en présence d'une petite quantité d'alcool, juste suffisante pour avoir un mélange homogène et on chauffe ce mélange en tube scellé pendant douze heures à 115° .

On obtient deux bases.

1° La première, avec un rendement de 65 0/0, bout à 120° - 125° sous 12 mm. : c'est la phényléthyléthylènediamine.

Dosage : PM = 164. Subst. 0,7313 g. Tr. 8,85 cm³ HClN. Calc. 8,9 cm³ HClN.

Son chlorhydrate fond à 245° ;

2° La deuxième distille à 190° sous 7 mm. : c'est le composé dimoléculaire correspondant déjà décrit dans le travail de Rameau (1).

Pour former les diamines dissymétriques nous avons fait réagir les aldéhydes suivants sur la phényléthyl-éthylènediamine : aldéhydes : benzolique, anisidique, vératrique, salicylique, diéthylacétique.

Voici notre façon d'opérer. On dissout 5 g (1 mol.) de phényléthyl-éthylènediamine dans 120 cm³ d'alcool isoamylique, on ajoute une molécule et demie d'aldéhyde et on chauffe le mélange à l'ébullition. A ce moment, on ajoute rapidement 5 g de sodium et on continue l'ébullition encore pendant trois heures après la dissolution du métal. La solution, généralement colorée en jaune au début, finit par devenir incolore. On la traite, encore chaude, dans un décanteur en Pyrex par de l'eau chaude pour détruire l'alcoolate de soude. La solution isoamylique décantée de la couche aqueuse est évaporée sous pression réduite. Le résidu est repris par de l'acétone et, après filtration, neutralisée par de l'acide chlorhydrique concentré. Le dichlorhydrate ainsi formé est essoré et recristallisé.

a) $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$, 2HCl (1927 F).

F = 255° - 260° . — Peut être recristallisé dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 8,56. Tr. 8,52.

b) $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5(OCH_3)$ (s), 2HCl (1925 F).

F = 245° . Peut être recristallisé dans l'eau chaude. Insoluble dans l'alcool absolu. Peu soluble dans l'eau froide.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 7,841. Tr. 7,857.

c) $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5(OCH_3)$ (s), 2 HCl (1926 F).

Pour ce corps, nous avons constaté, après réduction, la présence d'une petite quantité de base de Schiff non réduite. Pour l'éliminer, on traite le résidu d'évaporation de l'alcool isoamylique à chaud par de l'acide chlorhydrique très dilué. L'aldéhyde vératrique mis en liberté est dissous dans un peu de chloroforme et séparé par décantation. Le chlorhydrate du corps cherché est obtenu par addition d'un excès d'acide chlorhydrique. Après essorage, on peut recristalliser dans l'alcool.

F = 220° - 225° . Soluble dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 7,233. Tr. 7,256.

d) $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5(OH)$ (s), 2HCl (1930 F).

F = 202° . Cristallise dans l'eau sous forme d'aiguilles. Soluble dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote : N 0/0. Calc. 8,161. Tr. 8,015.

(1) RAMEAU, *Rec. Tr. Ch. P.-B.* (4), 1938, 57, 194.

e) $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.(C_6H_5)_2$, $2HCl$ (1929 F).

F = 222°-225°. Facilement soluble dans l'eau froide. Recristallise dans l'alcool absolu.

Dosage d'azote: N 0/0. Calc. 8,72. Tr. 8,69.

NOTE. — L'étude pharmacologique de ces produits fera l'objet d'une communication ultérieure.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique,
Institut Pasteur.

N° 97. — Dérivés phénoliques de la benayl éthylène diamine; par A. FUNKE et J.-P. FOURNEAU (15.5.42).

Les diamines provenant de la benzylamine ou de ses dérivés hydroxylée et méthoxylés sont peu connues. La plus simple $C_6H_5.CH_2.NHCH_2.CH_2.NH_2$, a été préparée par Van Alphen (1) avec des rendements très faibles.

A cause de la présence de deux radicaux $-OCH_3$ dans beaucoup de produits doués de propriétés physiologiques, il était intéressant de préparer des diamines contenant le groupement vératrylamine, en particulier la mono-vératryl-éthylène-diamine, et quelques-uns de ses dérivés. En opérant comme l'a fait van Alphen, mais en partant cette fois de l'aldéhyde vératrique et de l'éthylène diamine, avec cette modification qu'on distille directement le produit de la réaction au lieu de l'extraire à l'éther, on obtient un mélange de mono- et de di-vératryl-éthylènediamine avec une proportion prépondérante de mono-.

Par contre, les benzyl-alcoyléthylènediamines ont été obtenues par action de l'alcoylaminochloroéthane sur la benzylamine-méthoxylée.

La plupart des corps de la série de la vératryl-éthylène diamine possèdent une action remarquable sur le système parasymphatique, et peuvent être intéressants au point de vue thérapeutique grâce à leur très faible toxicité.

(Diméthoxy-3.4 benzylamino)-1-amino-2-éthane (1904 F)



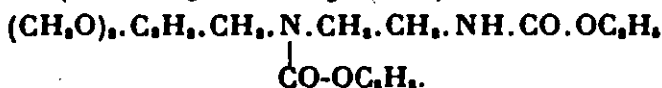
Cette diamine peut être obtenue, avec un rendement de 75 0/0, par réduction de la base de Schiff correspondante par le sodium et l'alcool, en présence d'un excès d'éthylènediamine.

Mode opératoire: on dissout 1 molécule d'aldéhyde vératrique (17 g) dans 100 cm³ d'alcool éthylique et on ajoute 4 molécules d'éthylène diamine monohydratée (31 g), puis, rapidement, 5 g de sodium. On chasse la plus grande partie de l'alcool dans le vide, on ajoute 20 cm³ d'eau, et laisse décant. La couche huileuse est soumise à une distillation fractionnée après élimination de l'éthylène diamine en excès. La diamine distille entre 168°-170° sous 4 mm.

Dosage: PM = 210. Subst. 0,860 g. Trouvé 3,4 cm³ HClN. Calc. 3,43 cm³ HClN.

Le dichlorhydrate cristallise sous forme de belles aiguilles dans l'alcool. F: 225°.

Diuréthane du (diméthoxy-1.3 benzylamino)-1-amino-2 éthane (1911 F)



La base (1 mol.) est dissoute dans une quantité suffisante de chloroforme. Dans cette solution, on met en suspension du carbonate de sodium (3 mol.) et on fait arriver goutte à goutte 2 mol. de chlorocarbonate d'éthyle. L'opération se fait sur le bain-marie à ébullition. Après addition de l'éther chlorocarbonique on maintient l'ébullition encore pendant une heure environ. On ajoute de l'eau, on décante, on sèche la solution chloroformique sur du sulfate de sodium et on chasse le solvant. Le diuréthane est ensuite distillé sous pression réduite. Vers 130° sous 5 mm une petite quantité d'un produit solide passe d'abord; la température monte ensuite à 225°, point où passe la diuréthane. C'est un liquide visqueux, insoluble dans l'eau, mais soluble dans la plupart des solvants organiques. Rendement: à partir de 13 g de base, on obtient 11 g de diuréthane.

Dosage d'azote. Trouvé 7,902 0/0. Calc. 7,909 0/0.

(1) VAN ALPHEN, Rec. Tr. Ch. P.-B. (4), 1935, 54, 1595.

(1 mol.) et d'éthylènediamine (4 mol.) en solution alcoolique. Le distillat basique peut contenir encore une petite quantité de la base de Schiff non réduite. On la décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique et on sépare l'aldéhyde ainsi régénéré par l'éther. La solution chlorhydrique décantée est traitée par un excès de soude caustique. La base ainsi mise en liberté est extraite au chloroforme. Après séchage et évaporation du solvant l'amine cherchée passe entre 160 et 163° sous 10 mm. Rendement : 50 0/0.

Dosage : PM = 180. Subst. 0,440 g. Calc. 4,88 cm³ HClN. Tr. 4,80 cm³ HClN.

Le dichlorhydrate cristallise en milieu hydroalcoolique; il forme de gros bâtonnets. Il fond mal vers 250° en se décomposant.

(Méthoxy-4 benzylamino)-1-diéthylamino-2 éthane (1918 F)



On mélange deux mol. de *p*-méthoxybenzylamine avec 1 mol. de diéthylamiochloroéthane. On chauffe 2 heures au bain-marie et on abandonne pendant la nuit. La masse cristalline est triturée avec de l'éther. Après essorage du chlorhydrate de *p*-méthoxybenzylamine on sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium et on chasse le solvant. Le résidu passe entre 160 et 165° sous 8 mm.

Dosage : PM = 236. Subst. 0,618. Calc. 5,24 cm³ HClN. Tr. 5,1 HClN.

Le dichlorhydrate, après recristallisation dans l'alcool absolu, fond à 190°.

Di(o-oxybenzylamino)-éthane (1931 F)



On commence par isoler la base de Schiff obtenue en mélangeant 2 mol. d'aldéhyde salicylique et 1 mol. d'éthylènediamine en milieu alcoolique. Elle précipite sous forme de beaux cristaux jaunes. La réduction se fait à chaud comme d'habitude par le sodium en milieu isoamylique. Après réduction, on traite par de l'eau chaude et sépare la couche amylique par décantation. Le produit est isolé de la couche aqueuse sous forme de sa base libre en neutralisant jusqu'au point de visement de l'*o*-crésolsulfone phtaléine. Il y a séparation de beaux cristaux incolores (plaques). Recristallisée dans l'alcool, la base fond à 124°. Facilement soluble dans l'éther, l'acétone et l'alcool.

Dosage d'azote : Calc. 10,29 0/0. Tr. 10,19 0/0.

Pour avoir le di-chlorhydrate, nous avons neutralisé la solution étherée de la base par de l'éther chlorhydrique.

Laboratoire de Chimie Thérapeutique,
Institut Pasteur.

N° 98. — A propos d'une note de Sabetay et Trabaud et des vétivones; par Y. R. NAVES (7.5.42).

Dans une note récente (1), Sabetay et Trabaud formulent diverses remarques intéressant leur étude de l'essence de vétiver effectuée en 1939 (2) et les communications de Pfau et Plattner (3, 4), Perrottet et moi-même (5) avons consacré aux cétones de cette essence.

Sabetay et Trabaud ont isolé de l'essence de vétiver des fractions cétoniques dont ils ont préparé un mélange de semicarbazones $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. De ce mélange, ils ont obtenu un liquide en partie oximable et répondant à peu près à la composition $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$.

Nous avons, de notre côté, mes collègues et moi, extrait un ensemble de cétones $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ dont nous avons isolé à l'état pur deux éléments sesquiterpéniques. Nous en avons préparé de nombreux dérivés et nous avons approfondi très avant la connaissance de la structure de ces cétones. Ces corps sont encore aujourd'hui les seules matières premières du vétivazulène dont la structure, décélée au cours de l'étude de la β -vétivone, a été publiée en 1936 par Pfau et Plattner (6).

Il est loisible à chacun de constater par la lecture de leur publication et des nôtres, ainsi que du brevet français 856.510 que Sabetay et Trabaud en altèrent en les résumant pour les besoins de leur polémique, l'étendue et le sens, et que c'est sans aucun fondement objectif qu'ils mettent en doute notre sincérité.

Ils élèvent une revendication de priorité et je suis surpris de nous y voir mis en cause. En effet, nos deux récents mémoires concernent les structures des α - et β -vétivones, cétones étrangères à la publication de Sabetay et Trabaud. Le premier

mémoire de Pfau et Plattner constituait un pli cacheté dont il ne convenait en aucune manière que nous altérions le texte.

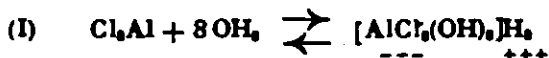
Il est exact que j'ai précipité l'ouverture de ce pli cacheté parce que Sabetay m'a informé le 25 mars 1939 du sujet de sa communication. Dans sa lettre du 22 avril il a approuvé cette ouverture effectuée le 30 mars et la publication au fascicule suivant des *Helv. Chim. Acta* dont ma lettre du 6 avril l'avait informé. Toute autre déclaration est en contradiction avec les faits et avec ces documents.

En conclusion, je ne reconnais pour valable aucun des reproches que Sabetay et Traubad adressent à mes collègues et à moi-même. Chacun peut constater que, contrairement à leur affirmation, ces auteurs n'ont pas isolé la « vétyvérone », comme individu chimique, mais très vraisemblablement comme un mélange impur des diverses vétivones étudiées par nous ou en cours d'étude (7).

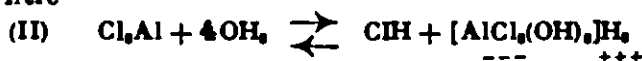
(1) SABETAY et TRAUBAD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 152. — (2) SABETAY et TRAUBAD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 740. — (3) PFAU et PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 640; voyez également L. GIVAUDAN et Cie, Br. fr. 856.510 (2 mars 1939). Pfau est décédé le 14 août 1938, sa collaboration avec Plattner avait pris fin au départ de ce dernier de Genève fin mars 1937. — (4) PFAU et PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1940, 23, 768. — (5) NAVES et PERROTTET, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 3. — (6) PFAU et PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 861. — (7) NAVES, *Perfumery and Essential Oil Record*, 1941, 32, 109.

N° 99. — Hydrolyse du chlorure d'aluminium et du sulfate d'aluminium; par Emile CARRIÈRE et Pascal FAURE (17.4.42).

Pour une concentration en chlorure d'aluminium comprise entre $0,0980 \text{ Cl}_3\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$ et $0,0058 \text{ Cl}_3\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$ l'hydrolyse est représentée par l'équation (I).

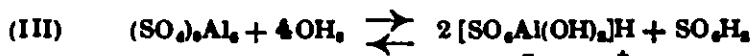


Pour une concentration en chlorure d'aluminium comprise entre $0,0058 \text{ Cl}_3\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$ et $0,000020 \text{ Cl}_3\text{Al} \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$, l'hydrolyse est représentée par l'équation (II).



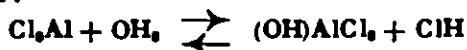
L'hydrolyse du chlorure d'aluminium engendre des acides chloro-aluminiques.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium engendre de l'acide sulfurique et un acide sulfato aluminique selon l'équation (III).



Hydrolyse du chlorure d'aluminium.

L'hydrolyse du chlorure d'aluminium a fait l'objet de diverses études. Mentionnons notamment que Wood (1) a invoqué la formation du chlorure d'aluminium basique selon la réaction :



D'après Heyrowski (2) pour des solutions de concentration inférieures à 0,01 N c'est de l'alumine qui prend naissance.



L'alumine étant insoluble, sa séparation ne paraît pas admissible.

Nous avons analysé avec soin le chlorure d'aluminium utilisé. L'analyse fait apparaître que le sel est basique. En ne prenant en considération que le chlore et l'aluminium, nous trouvons en effet la composition suivante :

Cl 0/0 = 78,9 0/0 Al 0/0 = 26,1 0/0
Calculé pour Cl_3Al Cl 0/0 = 79,8 0/0 Al 0/0 = 20,2 0/0

Par addition déterminée d'acide chlorhydrique normal à un volume donné de la solution de chlorure d'aluminium basique, on obtient une solution de chlorure d'aluminium de concentration $0,0930 \text{ Cl}_3\text{Al} \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$.

(1) J. WOOD, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 417. — (2) HEYROWSKI, *J. Chem. Soc.*, 1920, 117, 11.

Il est fait usage pour la préparation de la solution et pour les dilutions d'eau bidistillée et de fioles en pyrex. On pratique les dédoublements successifs, en ajoutant à un volume déterminé de la solution de chlorure d'aluminium, un volume égal d'eau bidistillée. Après chaque dilution, on attend 2 heures avant de prendre le p_H , pour que l'équilibre soit bien établi. Les déterminations sont faites à 20°. On obtient les résultats suivants :

N° du dédoublement.....	Solution initiale	1°	2°	3°	4°	5°
Concentration en ion Al. $\frac{\text{gr}}{\text{litre.}}$	0,0930	0,0465	0,0232	0,0116	0,0058	0,0029
Concentration en ion H. $\frac{\text{gr}}{\text{litre.}}$	0,0003	0,0002	0,0010	0,0008	0,0004	0,00025
N° du dédoublement.....	6°	7°	8°	9°	10°	11°
Concentration en ion Al. $\frac{\text{gr}}{\text{litre.}}$	0,00145	0,00072	0,00036	0,00018	0,00009	0,000045
Concentration en ion H. $\frac{\text{gr}}{\text{litre.}}$	0,00010	0,000120	0,000060	0,00003	0,000015	0,0000075

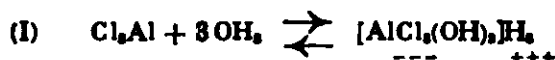
Recherchons, en nous basant sur ces résultats expérimentaux, la loi ou les lois, d'après lesquelles le chlorure d'aluminium subit l'hydrolyse.

Nous observons que jusqu'au 4° dédoublement compris, il y a proportionnalité entre la variation de la concentration en ion aluminium et la variation de la concentration en ion hydrogène.

Nous ferons les hypothèses suivantes pour interpréter les résultats.

Les acides complexes dont nous envisageons l'existence sont des acides forts que nous supposons entièrement ionisés, comme le chlorure d'aluminium lui-même, les solutions étant très étendues.

L'hydrolyse correspondant aux solutions des 4 premiers dédoublements peut être représentée par l'équation (1) :



Il y aurait formation d'un acide trichloro-aluminique pour des concentrations en chlorure d'aluminium comprises entre 0,0930 Cl_3Al , $\frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$ et 0,0058 Cl_3Al , $\frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$

Représentons par (Cl) (Al) $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]$ et (H) les concentrations des ions Cl , Al, $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]$ et H. Appliquons la loi d'action de masse à la réaction (1), en remarquant que l'on a d'une manière approximative, l'hydrolyse étant très faible :

$$\frac{1}{3}(\text{Cl}) = (\text{Al}) \quad \text{et} \quad [\text{AlCl}_2(\text{OH})_2] = \frac{\text{H}}{3}$$

La loi d'action de masse donne :

$$\frac{[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2](\text{H})^3}{(\text{Cl})^3(\text{Al})} = K \quad \text{ou} \quad \frac{8(\text{Al})^3}{(\text{H})^6} = K$$

$$\text{D'où} \quad \boxed{\frac{(\text{H})}{(\text{Al})} = 8\sqrt[3]{K} = K' = 0,8 \times 10^{-3}}$$

En accord avec les résultats expérimentaux, on déduit de l'équation d'hydrolyse (1) que la concentration en ion hydrogène est proportionnelle à la concentration en ion aluminium.

Le 0/0 de chlorure d'aluminium hydrolysé est $\frac{0,0063 \times 100}{0,093 \times 3} = 2,3$ 0/0 en remarquant qu'il y a 3 ions hydrogène engendrés par ion Al subissant l'hydrolyse. L'hydrolyse est faible. A 25° Wood a trouvé une hydrolyse de 4 0/0 pour une solution renfermant 0,0379 Cl_3Al , $\frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$ Heyrowski a trouvé que l'hydrolyse était inférieure à 3,8 0/0 pour des concentrations de même ordre que celles utilisées dans nos déterminations.

Pour des concentrations inférieures à 0,0058 Cl_3Al , $\frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$, en admettant les mêmes hypothèses que précédemment, sur la force des acides engendrés et sur

l'ionisation totale des électrolytes considérés l'hydrolyse est approximativement représentée par l'équation (II) :



Il y aurait formation d'un acide dichloroaluminique $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]\text{H}_2$ pour des concentrations en chlorure d'aluminium comprises entre 0,0058 Cl_3Al $\frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$ et 0,000045 Cl_3Al $\frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$. L'hydrolyse s'accroissant, un Cl de l'acide trichloroaluminique $[\text{AlCl}_3(\text{OH})_3]\text{H}_2$ est sorti de l'anion complexe et a été remplacé par OH dans l'acide dichloroaluminique. Représentons par (Cl) (Al) $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]$ et (H) les concentrations des ions Cl, Al, $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]$ et H. Appliquons la loi d'action de masse à la réaction (II), en remarquant que l'on a d'une manière approximative, l'hydrolyse étant très faible :

$$\frac{1}{8}(\text{Cl}) = \text{Al} \quad \text{et} \quad [\text{AlCl}_2(\text{OH})_2] = \frac{(\text{H})}{4}$$

La loi d'action de masse donne :

$$\frac{[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2](\text{H})^4}{(\text{Cl})^4(\text{Al})} = K \quad \text{ou} \quad \frac{(\text{H})^4}{4 \times 8(\text{Al})^4} = K \quad \text{ou} \quad \boxed{(\text{H})^4 = K'(\text{Al})^4}$$

La variation de la concentration de l'ion Al étant 1/2 par suite d'un dédoublement on aura d'après la loi supposée : $\frac{(\text{H}')}{\text{H}} = 0,66$. (H') représentant la concentration en ion hydrogène après le dédoublement, et (H) cette concentration avant le dédoublement.

On observe que la loi supposée est bien suivie d'une manière approximative, comme cela résulte du tableau suivant :

N° du dédoublement	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°
Concentration en ion Al gr/litre...	0,0058	0,0029	0,00145	0,00072	0,00036	0,00018	0,00009	0,000045
Concentration théorique en ion H gr/litre.....	0,0004	0,00020	0,00017	0,00011	0,000072	0,000047	0,000031	0,000020
Concentration expérimentale en ion H gr/litre....	0,0004	0,00025	0,00015	0,00012	0,00008	0,00004	0,00002	0,000010
% du Cl_3Al hydrolyse.....	—	2,1	2,7	4,2	4,4	9°	0,0	8,8

La valeur de la constante d'hydrolyse K' est $5,2 \times 10^{-11} = \frac{(\text{H})^4}{(\text{Al})^4}$. Le 0/0 de chlorure d'aluminium hydrolysé au 11° dédoublement est $\frac{0,000016 \times 100}{0,000045 \times 4} = 8,8$ en remarquant qu'il y a 4 ions H qui prennent naissance par ion Al subissant l'hydrolyse.

L'hydrolyse cesse d'être négligeable et nous ne prendrons pas en considération les dédoublements ultérieurs.

Nous avons noté dans le tableau ci-dessus, le 0/0 de chlorure d'aluminium hydrolysé en fonction de la concentration.

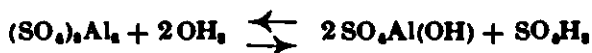
Au lieu de l'acide complexe dichloroaluminique $[\text{AlCl}_2(\text{OH})_2]\text{H}_2$, on pourrait tout aussi bien admettre la formation de l'acide complexe $[\text{AlCl}_2\text{O}_2]\text{H}_2$; les résultats de l'hydrolyse n'en seraient point changés. La forme anhydrique représentant la forme la plus acide, c'est la formule $[\text{AlCl}_2\text{O}_2]\text{H}_2$ qu'il conviendrait d'envisager de préférence.

Au lieu de l'acide trichloroaluminique $[\text{AlCl}_3(\text{OH})_3]\text{H}_2$ considéré pour l'hydrolyse

du chlorure d'aluminium, à une concentration supérieure à 0,0058 $\frac{\text{Cl}_3\text{Al}}{\text{litre}}$ mol-gr
on pourrait de même admettre la forme anhydriée $[\text{AlCl}_2, \text{O}, (\text{OH})]_2\text{H}_2$

Hydrolyse du sulfate d'aluminium.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium a fait l'objet de divers travaux. Mentionnons que, d'après Denham (3), l'hydrolyse d'une solution diluée de sulfate d'aluminium engendre le sulfate basique $\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})$ selon l'équation :



La vitesse de la réaction d'hydrolyse croît avec la dilution et avec la température.

Nous avons analysé avec soin le sulfate d'aluminium utilisé. L'analyse fait apparaître que le sel est basique. En ne prenant en considération que le radical sulfurique SO_4 et l'aluminium nous trouvons en effet :

Al 0/0 = 17,2 SO_4 0/0 = 82,8

Calculé pour $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ Al 0/0 = 15,8 SO_4 = 84,2

Par addition déterminée d'acide sulfurique normal, à un volume donné de la solution de sulfate d'aluminium basique on obtient une solution de concentration :

$$0,221 \left[\frac{1}{2} (\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \right] \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}.$$

Il est fait usage pour la préparation de la solution et pour les dilutions d'eau bidistillée. On pratique les dédoublements successifs en ajoutant à un volume déterminé de la solution de sulfate d'aluminium, un volume égal d'eau bidistillée.

Après chaque dilution, on attend 2 heures avant de prendre le p_{H} , pour que l'équilibre soit bien établi. Les déterminations sont faites à 20°, on obtient les résultats suivants :

N° du dédoublement.....	Solution initiale	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Concentration en ion Al gr/litre ..	0,22	0,11	0,055	0,0275	0,0137	0,0068	0,0034
Concentration en ion H gr/litre...	0,013	0,006	0,003	0,0015	0,0008	0,0004	0,0002

Recherchons en nous basant sur ces résultats expérimentaux, la loi suivant laquelle le sulfate d'aluminium subit l'hydrolyse.

Nous admettrons pour l'interprétation de cette hydrolyse, comme pour celle de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium, qu'il se forme des acides complexes forts, que nous supposons entièrement ionisés, comme le sulfate d'aluminium lui-même.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium peut être représentée par l'équation (III) :



Il y aurait formation d'acide sulfurique et d'acide sulfatoaluminique de formule $[\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2]^-$.

Représentons par (SO_4) , (Al) , $(\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2)$, (H) les concentrations des ions SO_4 , Al , $\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2$, (H) .

Appliquons la loi d'action de masse à la réaction (III) en remarquant que l'on a d'une manière approximative, l'hydrolyse étant faible :

$$(\text{SO}_4) = \frac{3}{2} (\text{Al}) \quad [\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2] = \frac{(\text{H})}{2}$$

Observons aussi que l'équation d'équilibre peut être mise sous la forme :



La loi d'action de masse donne :

$$\frac{(\text{SO}_4\text{Al}(\text{OH})_2)^2 (\text{H})^4}{(\text{SO}_4)^4 (\text{Al})^2} = K$$

ou

$$\frac{(\text{H})^4}{(\text{Al})^2} = 3\sqrt{K} = K'$$

La variation de la concentration de l'ion Al étant 1/2 par suite d'un dédoublement, on aura d'après la loi supposée :

$$\frac{(H')}{(H)} = 0,63$$

(H') représentant la concentration en ion hydrogène après le dédoublement et (H) cette concentration avant le dédoublement. On observe que la loi supposée est bien suivie d'une manière approximative, comme cela résulte du tableau suivant :

N° du dédoublement.....	Solution initiale	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Concentration en ion Al gr/litre..	0,22	0,11	0,055	0,0275	0,0137	0,0068	0,0034
Concentration théorique en ion H gr/litre.....	0,018	0,0032	0,0051	0,0082	0,0020	0,0012	0,00075
Concentration expérimentale en ion H.....	0,013	0,008	0,005	0,008	0,0018	0,0012	0,00071
%, sulfate d'aluminium hydrolysé.	2,0	3,0	4,4	5,4	0,4	8,8	10,4

Pour des concentrations comprises entre les valeurs :

$$\frac{2,2}{10} (SO_4)_2Al_2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}} \quad \text{et} \quad \frac{2,2}{640} (SO_4)_2Al_2 \frac{\text{mol-gr}}{\text{litre}}$$

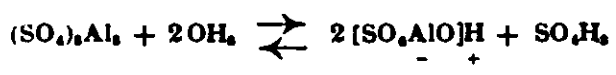
l'hydrolyse du sulfate d'aluminium est représentée d'une manière approchée par l'équation (III). La valeur de la constante K' de l'hydrolyse est :

$$K' = \frac{(Al)^2}{(H)^2} = 4,7 \times 10^{-6}$$

Le 0/0 de sulfate d'aluminium hydrolysé au 6° dédoublement est : $\frac{0,00071 \times 100}{0,0034 \times 2} = 10,4$ 0/0, en remarquant qu'il y a deux ions H qui prennent naissance par ion Al subissant l'hydrolyse. L'hydrolyse cesse d'être négligeable et nous ne prendrons pas en considération les dédoublements ultérieurs. Nous avons noté dans le tableau ci-dessus le 0/0 de sulfate d'aluminium hydrolysé en fonction de la concentration.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium est plus forte que celle du chlorure d'aluminium, cela tient à ce que l'acide sulfurique est un acide moins fort que l'acide chlorhydrique.

Au lieu de la formation de l'acide complexe $[SO_4Al(OH)_2]H$ on pourrait admettre la formation de l'acide $(SO_4AlO)H$ les résultats de l'hydrolyse n'en seraient pas modifiés. On aurait dans ce cas la réaction :

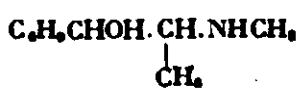


N° 100. — Synthèse de nouveaux dérivés du groupe des amines α-trisubstituées. — Dérivés α,α-disubstitués de la β-phényléthylamine, par C. MENTZER, BUU-HOI et P. CAGNIANT (12.6.42).

Les auteurs décrivent la synthèse de quelques aryléthylamines-α disubstituées ayant des propriétés physiologiques nouvelles.

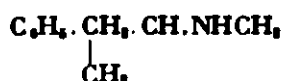
La β-phényléthylamine C₆H₅CH₂CH₂NH₂, noyau fondamental de presque tous les alcaloïdes, renferme en puissance toute une gamme d'actions physiologiques les plus variées, qu'il est possible de faire apparaître en apportant des modifications parfois légères à la structure de la molécule.

Quelques exemples concrets relevés au hasard dans la littérature chimique et physiologique suffiront à illustrer ce fait : l'éphédrine :

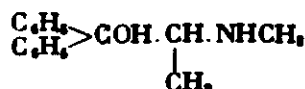


possède, outre ses propriétés sympathicomimétiques, une légère activité anesthé-

sique et spasmodique (1). La fonction alcool secondaire est certainement responsable de cette action, étant donné que la pervitine :

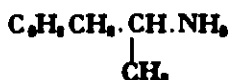


où OH est remplacé par H exerce une action stimulante sur le système nerveux central (2) autre que celle de l'éphédrine. Si, d'autre part, la fonction alcool secondaire étant maintenue, on introduit un deuxième radical phényle en β , le corps obtenu :



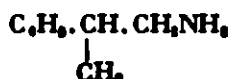
est beaucoup moins sympathicomimétique que l'éphédrine, mais possède des propriétés anesthésiques et spasmodiques bien plus prononcées que cette dernière : en outre le phényle supplémentaire fait apparaître l'action bactéricide que ne possèdent pas les autres amines du groupe (1).

En ce qui concerne les relations entre la structure de telles amines et leur toxicité vis-à-vis des microorganismes, Kindler (3) a montré que l'activité augmente avec la longueur de la chaîne fixée sur le noyau. La ramification diminue cette activité : par contre, elle apporte une action stimulante sur le système nerveux central : la benzédrine :



possède une telle action à un haut degré.

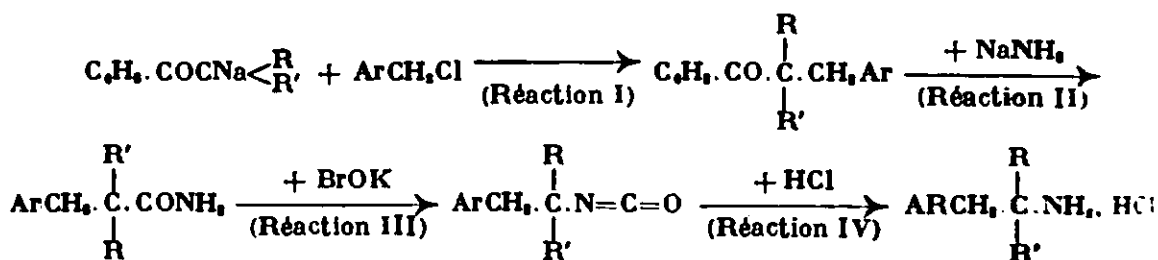
La position de cette ramification n'est pas indifférente car l'isomère :



ne possède pas ces propriétés (4).

On voit donc l'importance toute particulière de la substitution en α par rapport au groupement NH_2 .

Étant donné ce fait, nous nous sommes demandés si l' α disubstitution ne permettrait pas d'aboutir à des corps présentant une action encore différente et variable suivant les substituants : ce problème nous a paru d'autant plus intéressant à étudier que de telles phényléthylamines α disubstituées n'ont pas encore été préparées jusqu'ici. Seule la synthèse de l' α diméthylphényléthylamine a été décrite par l'un de nous dans une récente communication (5). Cette substance présentant un certain intérêt d'après des essais physiologiques, nous avons préparé un certain nombre d'arylalcoyl amines α disubstituées nouvelles, afin d'étudier les relations entre leur constitution chimique et leur action physiologique. La synthèse de ces amines s'effectue conformément aux réactions suivantes :



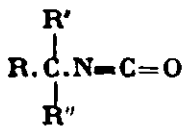
(Ar étant un noyau aromatique, R et R' un radical aryle, alkyle ou aralkyle)

La condensation (I) a été déjà étudiée par Haller et ses élèves (6) de même que (II). En ce qui concerne (II) M^{me} Ramart-Lucas et Albescio ont montré (7) que les cétones :



se scindent d'autant plus difficilement en amides, que les radicaux R, R', R'' ont un poids moléculaire plus élevé, il était donc à craindre que les homologues supérieurs de l'amide α -diméthylidihydrocinnamique ne s'obtiendraient qu'avec de mauvais rendements. C'est ce que nous avons vérifié : les amides α diméthylés substitués ou non dans le noyau se forment avec un rendement de 90 0/0 environ : les amides méthyl éthylée et diéthylée ne sont obtenues qu'avec un rendement

de 40 0/0; enfin l' α -méthyl- α -heptylphénylpropionamide ne se forme presque pas.
La réaction III (action de BrOK sur les amides obtenues) ne conduit pas directement aux amines correspondantes, mais aux éthers isocyaniques :



La formation de ces éthers, déjà observée par Hofmann lui-même (8) a été étudiée en détail par M^{lle} Montagne et Casteran (9) qui, les premiers, ont montré que la dégradation des amides α trisubstitués conduit à des isocyanates parfaitement stables et faciles à préparer avec d'excellents rendements. Comme l'a observé l'un de nous (5) l'amide diméthylidihydrocinnamique se comporte d'une façon particulière. L'isocyanate qui en dérive a une *stabilité suffisante* pour pouvoir être isolé en opérant avec rapidité, mais au contact d'un acide ou d'une base forte, même à la température ordinaire, il s'hydrolyse en donnant l'amine qui se combine d'ailleurs instantanément avec un excès d'isocyanate avec formation d'urée symétrique (voir 5).

Les isocyanates étudiés dans le présent mémoire sont à ce point de vue beaucoup *plus stables*, leur hydrolyse en amine nécessite un chauffage plus ou moins élevé en présence d'acide chlorhydrique concentré. D'autre part, les amines obtenues ne se combinent que très lentement avec l'excès d'isocyanate, si bien qu'il n'y a jamais formation d'urée symétrique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Préparation des cétones.

Une molécule d'acétophénone disubstituée de formule générale :



dissoute dans 4-5 fois son poids de benzène déthiophéné sec, est additionnée de 1,1 mol. d'amidure de sodium fraîchement préparé et chauffée au bain-marie bouillant jusqu'à cessation de dégagement d' NH_3 . La réaction rapide quand $R = R' = CH_3$, est d'autant plus lente que R et R' ont un poids moléculaire plus élevé, il est préférable d'ailleurs d'employer le toluène comme solvant pour R et R' élevés. Après refroidissement on ajoute une molécule de dérivé chlorométhylé $ArCH_2Cl$ en agitant et refroidissant au besoin (dans la plupart des cas la réaction est violente) le $CINa$ précipite presque aussitôt et on achève la réaction en refluxant 12 heures. On traite après refroidissement par l'eau distillée plus quelques gouttes d'acide acétique, lave à l'eau, sèche, concentre et rectifie sous vide et recristallise si le corps est solide. Les cétones obtenues sont consignées dans le tableau I. La phénoxyéthylidiméthylacétophénone (corps n° 7 du tableau I) se prépare en condensant le bromure de β -phénoxyéthyle avec l'iso-propylphénylcétone sodée.

TABLEAU I.

1)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ n \text{ C}_6\text{H}_{13} \end{array} $	$\text{Eb}_{13-15} : 230-232^\circ$ Liquide assez visqueux.	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$	Tr. C 85,5 H 9,2	Cal. C 85,7 H 9,8
2)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 - \text{Cyclohexyl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$\text{Eb}_{18} : 181-182^\circ$ Liquide assez visqueux.	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$	Tr. C 83,4 H 9,5	Cal. C 83,6 H 9,83
3)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 (p) \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$\text{Eb}_{16} : 224-226^\circ$ Liquide assez visqueux.	Déjà décrite par Haller.		
4)	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 (p) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$\text{Eb}_{16} : 234^\circ$ Liquide assez visqueux.	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$	Tr. C 80,8 H 7,92	Cal. C 81,07 H 8,1

TABLEAU I (Suite)

5)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 (\text{p}) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁₀₀ : 242° F : 60° peu soluble dans l'alcool : aiguilles fines.	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$	Tr. C 85,82 H 8,92	Cal. C 85,71 H 8,84
6)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	Sera décrite dans ce Bulletin par ailleurs.			
7)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁ : 208° Liquide.	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Tr. C 80,23 H 7,81	Cal. C 80,59 H 7,84
8)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH} \\ \\ n \text{ C}_7\text{H}_{15} \end{array}$	Eb ₁₀₀ : 168-170° Liquide.	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$	Tr. C 82,5 H 9,97	Cal. C 82,77 H 10,34
9)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Eb ₁₀₀ : 280-282°	Déjà connue.		

Nous signalons que la cétone (2) a été obtenue par condensation de l'iodure de cyclohexylméthyle -CH₂I préparé selon (10), avec l'iso-propylphénylcétone sodée.

2° Préparation des amides.

Une molécule de cétone est dissoute dans 3-4 fois son poids de toluène et chauffée au reflux en présence de 1,2 molécules d'amidure de sodium fraîchement préparé pendant 4 à 6 heures (d'une façon générale les cétones ayant un Ar substitué se scindent plus rapidement que les autres). Après refroidissement, de l'eau est ajoutée petit à petit en agitant et la solution toluénique séparée est lavée et séchée; le toluène est chassé et l'amide est rectifiée ou recristallisée dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

TABLEAU II.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cyclohexyl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ON}$	F (inst.) : 99-100°. Tables cireuses blanches (éther de pétrole.)	N Tr. 7,51 Cal. 7,65
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Déjà préparée par Haller.	Eb ₁₀₀ : 195°.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ON}$	Eb ₁₀₀ : 198-200°. Liquide épais.	N Tr. 6,61 Cal. 6,32
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}$	F : 128°. Touffes de fines aiguilles (éther de pétrole.)	N Tr. 5,37 Cal. 5,37
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ON}$	F : 120°. Paillettes onctueuses incolores (C ₆ H ₆ + ligrotine.)	N Tr. 6,15 Cal. 6,32
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Déjà décrite par Haller et Bauer.		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$	F : 77° 5. Fines paillet. brillantes (C ₆ H ₆ + ligrotine.)	N Tr. 6,35 Cal. 6,75

3° Préparation des isocyanates.

On ajoute d'un seul coup une suspension d'amide (1/10 molécule dans 200 cm³ d'eau) à une solution d'hypobromite de potassium (brome 16 g + solution de KOH à 25 0/0 160 g); le mélange est agité à la machine jusqu'à dissolution de l'amide; après un temps variant entre quelques minutes à quelques heures, l'isocyanate surnage. Il est extrait à l'éther, lavé et rectifié après évaporation de l'éther. Les points d'ébullition des isocyanates sont toujours plus bas que ceux des amides (voir tableau III):

TABLEAU III.

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$	Eb ₁₈ : 187-188°. Liquide mobile incolore.	N Tr. 7,52 Cal. 7,40
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}$	Eb ₁₈ : 142-145°. Liquide mobile incolore.	N Tr. 6,95 Cal. 6,69
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cyclohexyl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$	Eb ₁₈ : 98-100°. Liquide.	N Tr. 7,91 Cal. 7,78
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}$	Eb ₁₈ : 142°. Liquide.	N Tr. 7,49 Cal. 7,40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}$	Eb ₁₇ : 160°. Liquide.	N Tr. 5,98 Cal. 6,06
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}$	F: 54°. Petits cristaux incolores.	N Tr. 5,52 Cal. 5,40

TABLEAU IV.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NCl}$	F: 200-201° (inst.) Avec sublimation.	Cl Tr. 17,42 Cal. 17,79
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NCl}$	F (inst.): 182-188°. Avec sublimation.	Cl Tr. 16,84 Cal. 16,62
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cyclohexyl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NCl}$	F (inst.): 147-148°. Avec sublimation.	Cl Tr. 18,17 Cal. 18,58
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ONCl}$	F: 169°.	Cl Tr. 16,72 Cal. 16,47
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NCl}$	F inst.: 200°. (aiguilles incolores) dans alcool + éther se décomposant à la chaleur.	Cl Tr. 14,52 Cal. 14,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NCl}$	Se décompose sans fondre au-dessus de 200°.	Cl Tr. 13,02 Cal. 18,17

4° Préparation des amines et de leurs chlorhydrates.

L'isocyanate (0,1 mol.) est additionné d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré et chauffé au bain-marie en agitant; une réaction plus ou moins violente se déclenche; quand le dégagement de CO_2 est terminé, on chauffe à l'ébullition à l'ascendant jusqu'à obtention d'un liquide limpide; après refroidissement, on dilue avec de l'eau et lave la solution plusieurs fois à l'éther; l'amine est ensuite libérée par addition d'un excès de soude à 30 0/0 et extraite à l'éther; la solution étherée lavée avec très peu d'eau, séchée et évaporée, abandonne l'amine qui peut être transformée en son chlorhydrate par addition d'une solution d'acide chlorhydrique sec dans l'éther anhydre. Une seule recristallisation dans l'alcool-éthyl donne des sels purs. (voir tableau IV).

Nous remercions les Etablissements Roussel dont l'aide nous a permis d'effectuer ces recherches.

(1) E. EIDEBENZ, *Arch. Pharm.*, 1942, 280, 49 à 63. — (2) *Fortschr. Therapie*, 1941, 17, 37 à 44 et 90-100. — (3) K. KINDLER, *Arch. Pharm.*, 1938, 278, 107. — (4) E. H. WOODRUFF et E. PIERSON, *Am. Soc.*, 1938, 80, 1075-1077. — (5) C. MENTZER, *C. R.*, 1941, 313, 581. — (6) A. HALLER, *Bl.* (4), 1922, 81, 1073 à 1144. — (7) M^{me} RAMART-LUCAS et G. ALBESON, *C. R.*, 1922, 174, 1289. — (8) A. W. HOFMANN, *Ber.*, 15, 756 1882. — (9) M^{me} MONTAGNE et M. CASTERAN, *C. B.*, 1930, 191, 139. — (10) P. FREUNDLER, *Bl.* (3), 1906, 25, 547.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'École Polytechnique)

N° 101. — Note de laboratoire. — Sur la pyrolyse du permanganate de potassium;
par R. DOLIQUE et J. GALINDO (28.4.42).

On signale, dans tous les ouvrages classiques, la préparation de l'oxygène rigoureusement par pyrolyse du permanganate de potassium sans donner toutefois l'équation de cette réaction. Les rares traités (1), (2), (3), qui mentionnent cette équation la donnent sous la forme suivante :



Cette équation fait apparaître la formation de deux composés solides parfaitement définis : le bioxyde de manganèse d'une part, le manganate de potassium, d'autre part.

Il semble donc que la préparation du bioxyde de manganèse soit très simple en mettant à profit la pyrolyse du permanganate et la très grande solubilité du manganate obtenu. Malheureusement, cette équation ne représente les faits que d'une manière schématique.

Deux inconvénients d'un degré différent peuvent naître du choix de cette méthode de préparation du bioxyde. Le moins grave est une insuffisante pyrolyse qui laisse en présence du bioxyde et du manganate une quantité plus ou moins grande de permanganate non décomposé. Cette première impureté serait éliminée aisément par un simple lavage à l'eau et l'on n'aurait à regretter que la perte d'un produit, sinon rare, du moins précieux.

Le second inconvénient, plus grave, consiste dans l'existence simultanée, à côté du bioxyde, d'un certain nombre d'autres oxydes de manganèse dont la proportion relative est fonction de la température.

Ces faits sont probablement connus [(4) à (7)]; mais il nous a semblé qu'ils ne l'étaient pas suffisamment pour nous dispenser de les étudier à nouveau; et nous nous sommes livré à une étude particulière de la pyrolyse du permanganate de potassium.

Dispositif expérimental.

Le principe de ce travail expérimental est très simple. Après avoir desséché, puis pesé une prise d'essai (p grammes de permanganate) dans une nacelle de quartz (préalablement chauffée au rouge et refroidie dans un dessiccateur), on introduit cette nacelle et son contenu dans un tube de quartz; on fait le vide dans l'ensemble de l'appareil au moyen de la trompe à mercure. On porte alors le four à la température désirée (T degrés) et l'on recueille, sur la petite cuve de la trompe à mercure, le gaz oxygène au fur et à mesure de son dégagement. On poursuit le chauffage jusqu'à cessation du dégagement. On recueille ainsi V cm³ d'oxygène (après réduction aux conditions normales de pression et de température). On étudie d'autre part, par une méthode analytique convenable, la composition du résidu contenu dans la nacelle. On peut connaître ainsi, en particulier, la quantité de

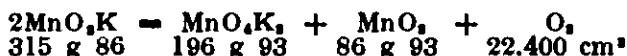
bioxyde de manganèse fournie par un gramme de permanganate de potassium, en fonction de la température de pyrolyse.

Description d'une expérience à 300°.

Décrivons par exemple l'expérience de pyrolyse à la température de 300°.

La prise d'essai de MnO_4K est de 0,322 g. Le volume d'oxygène recueilli, ramené aux conditions normales, est de 29 cm^3 01. Le résidu solide de la pyrolyse, après lavage à l'eau (pour éliminer à la fois le permanganate non détruit et le manganate formé) pèse 0 g 160.

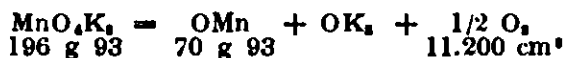
Comparons ces résultats aux valeurs théoriques résultant de l'équation :



Le volume théorique d'oxygène serait de 22 cm^3 8 et le poids théorique de bioxyde O_2Mn 0 g 0886.

On recueille donc un excédent d'oxygène de 6 cm^3 21 (soit 27 0/0 du nombre théorique) et un excédent de résidu insoluble de 0 g 0714 (soit 80,7 0/0 du nombre attendu).

Pour expliquer ces différences il semble d'abord que l'on puisse admettre une décomposition subséquente du manganate selon l'équation :



ou bien encore une simple décomposition selon le schéma :



Quoiqu'il en soit, à 1 g d'oxyde basique OMn ainsi formé correspondrait un apport supplémentaire d'oxygène de 157 cm^3 8.

A 0 g 0714 devrait alors correspondre 11 cm^3 25 d'oxygène, et non pas 6,21. On ne retrouve donc pas assez d'oxygène.

Ce dernier écart s'expliquerait alors par une recombinaison partielle de cet oxygène et de l'oxyde basique OMn avec formation d'oxydes O_2Mn , ou Mn_2O_3 , intermédiaires entre OMn et MnO_2 .

Résultats obtenus de 400° à 900°.

Les résultats obtenus au cours de pyrolyses s'échelonnant de 400° à 900° C sont rassemblés dans le tableau ci-joint qui appelle quelques explications.

1° Ces documents sont ramenés au cas d'une prise d'essai de 1 g de MnO_4K .

2° Les colonnes 3 et 4 du tableau donnent la répartition des oxydes MnO_2 et OMn dans le résidu insoluble dans l'eau, sans tenir compte apparemment de l'existence des oxydes intermédiaires. En fait, ces chiffres représentent les moyennes des résultats obtenus par les deux méthodes différentes que voici :

a) Selon la première de ces méthodes, on a procédé à la détermination chlorométrique du pouvoir oxydant du résidu insoluble (libération du chlore par action d'acide chlorhydrique, entraînement de ce gaz dans un appareil universel (8), dosage par l'hyposulfite N/10 de l'iode libéré par ce chlore dans une solution d'iodure de potassium). On a exprimé les résultats en MnO_2 et calculé par différence les teneurs en OMn , non actif.

b) Selon la seconde méthode, on a lavé à l'acide nitrique à 5 0/0 de NO_2H une autre partie aliquote du même résidu et l'on a compté comme oxyde basique OMn ce qui est passé en solution dans la liqueur acide, la différence représentant alors le bioxyde MnO_2 .

Les résultats obtenus pour MnO_2 sont un peu plus forts d'après la technique a). Au contraire, d'après b), les résultats sont plus forts pour l'oxyde désigné conventionnellement ici sous la formule OMn . Ces différences sont rationnelles : dans le premier cas, on compte comme bioxyde des composés du type O_2Mn , actifs sur l'acide chlorhydrique et dans le second cas on élimine comme basique non seulement OMn mais encore O_2Mn , par exemple.

3° La cinquième colonne exprime en MnO_4K les résultats du dosage volumétrique, au moyen de l'acide oxalique, des liqueurs obtenues par lessivage du résidu de pyrolyse. Ces liqueurs contiennent à l'origine un mélange de permanganate et de manganate qu'une acidification en vue du dosage transforme uniquement en permanganate.

Le tableau ci-joint s'interprète assez bien avec l'aide d'un graphique facile à établir.

Tableau des résultats de la pyrolyse de 1 gramme de permanganate de potassium à différentes températures.

Température	Volume d'oxygène dégagé (0°-760 mm Hg)	MnO ₂	OMn	Mélange manganate + permanganate (compté en MnO ₂ , K)
400°	83,4 cm ³	0,348 g	0,141 g	0,210
450°	91,8 cm ³	0,370 g	0,111 g	0,224
500°	103 cm ³	0,446 g	0,155 g	0,050
600°	110 cm ³	0,432 g	0,173 g	0,04
700°	114,7 cm ³	0,490 g	0,184 g	0,011
800°	120,5 cm ³	0,430 g	0,220 g	0,026
900°	126 cm ³	0,346 g		0

Conclusion de cette étude.

On peut déduire de cette étude plusieurs points remarquables.

1° Le volume d'oxygène fourni par pyrolyse du permanganate de potassium n'atteint un maximum que vers 900°.

2° Corrélativement, le permanganate et après lui le manganate ne sont intégralement décomposés qu'au voisinage de cette même température.

3° Le bioxyde de manganèse n'est pas le seul composé insoluble dans l'eau qui prenne naissance par suite de cette pyrolyse. Il est accompagné d'au moins un autre oxyde de manganèse, l'oxyde basique OMn.

4° Pour un poids donné de permanganate, la plus grande quantité de bioxyde formé est de l'ordre de 50 0/0 de ce poids et on l'obtient par une pyrolyse vers 700°.

5° Les quantités d'oxyde basique formé sont déjà de l'ordre de 14 0/0 dès la température de 400°; elles vont sans cesse en croissant au fur et à mesure que la température de pyrolyse s'élève.

Nous n'avons pas pu poursuivre cette étude au-delà de 900° les particules manganées projetées au contact de la paroi interne du tube donnant lieu à la formation d'un silicate de manganèse non récupérable et menaçant de mettre hors d'état notre tube de silice fondue. Mais la chute à 0 de la portion soluble dans l'eau après cette pyrolyse démontre que tout le permanganate et tout le manganate ont été transformés en oxydes insolubles.

(1) H. GAUTIER et G. CHARPY, *Leçons de chimie à l'usage des élèves de mathématiques spéciales* (Gauthier-Villars, édit., Paris, 7^e édit., p. 192). — (2) A. DAMIENS, *Cours de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 1933-1934* (Imprimerie administr., Melun, 1934, p. 114). — (3) A. SMITH, *General Chemistry for Colleges* (The Century Co., édit., New-York, 2^e édit., 1919, p. 623). — (4) BOTTLER et J. PRAKT, *Chem.*, 1868, 103, 316. — (5) RUDORFF, *Z. Anorg. Chem.*, 1901, 27, 58. — (6) ASKENASY et SOLBERG, *Nerust Festschrift*, 53; Halle, 1912. — (7) GELOSO, in *Pascal, Traité de chimie minérale*, IX. 599 (Masson, édit., Paris, 1933). — (8) DOLIQUE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 6, 1264.

N° 102. — Note de laboratoire. — Nouvel appareil de laboratoire à usages multiples; par R. DOLIQUE (28.4.42).

L'appareil proposé est un perfectionnement des appareils de Franke et de Desgrez.

Entièrement en pyrex, ses différentes parties sont assemblées par l'intermédiaire de rodages normalisés, donc interchangeables.

Il comprend un jeu de ballons de capacités et de formes diverses, mais de *même hauteur totale* h. Le col de ces différents ballons s'adapte sur une olive portant, comme dans l'appareil de Desgrez : une ampoule à robinet, un tube d'admission de gaz plongeant au fond, des ballons et une tubulure latérale reliée à un réfrigérant.

Mais le réfrigérant n'est pas soudé à l'olive comme dans les appareils décrits jusqu'alors; il est assemblé de telle sorte que, par une rotation de 180° autour de l'axe XX' de la tubulure latérale, il puisse quitter instantanément sa position de réfrigérant « à reflux » pour se transformer en un réfrigérant descendant, et vice versa.

Non seulement pour donner à cet appareil et à ses accessoires un aspect élégant, mais aussi pour permettre des montages corrects, il suffit de choisir pour ses principaux angles les valeurs convenables de 60 et de 120°.

Un tel dispositif permet :

- a) L'ébullition à reflux avec ou sans courant gazeux;
- b) L'introduction d'un réactif à tout moment sans interruption de ce courant gazeux;
- c) La distillation du contenu du ballon;

2° En position descendante, pour le microdosage du sélénium par entraînement au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux et sec, suivi, à l'extrémité du dispositif de l'hydrolyse du chlorure de sélénium ainsi formé.

(Faculté de Pharmacie de Montpellier.
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 103. — Caractérisation de l'alcool butylique secondaire et absence de l'alcool isopropylique dans les fractions de diverses huiles essentielles de vin distillant au voisinage du point d'ébullition de l'alcool isopropylique; par MM. J. DURODIE et E. RÔLENS (18.5.42).

Des huiles essentielles d'alcools de vin après déshydratation sur carbonate de potasse ont été soumises à plusieurs distillations fractionnées successives à la colonne Robert, en vue d'étudier plus particulièrement la fraction passant entre 82° et 86° C.

La réaction de Legal après oxydation et la réaction de Denigès au sulfate mercurique-acide, ayant laissé prévoir la présence de l'alcool butylique secondaire, la fraction en question a été iodurée et les iodures d'alcoyle, séparés par distillation fractionnée, ont été examinés au double point de vue de leur teneur en iode et de leur indice d'oxydation sulfochromique. Les résultats obtenus ont permis de conclure de façon certaine à la présence de l'alcool butylique secondaire et à l'absence de l'alcool isopropylique dans les huiles essentielles d'alcools de vin étudiées.

Dans une communication à l'Académie des sciences (C. R., tome 206, 17 janvier 1938, p. 218), MM. Michel Flanzy et Marcel Banos ont annoncé avoir isolé de l'alcool isopropylique dans des fractions d'huiles essentielles de vin passant entre 82° et 86°.

La caractérisation de l'alcool isopropylique était faite sur un produit passant après deux rectifications à 82°7 sous 760 mm. Ce produit présentait les caractères d'un *alcool secondaire*, il donnait avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique-acide, un précipité cristallin blanc (et non jaune), avait une densité à 15° de 0,790 et un indice de réfraction de n_D : 1,37721, en outre, par réaction sulfochromique pratiquée sans doute suivant le processus de M. Flanzy qui nous apparaît sans garantie suffisante, il donnait une quantité équimoléculaire d'acétone non effectivement caractérisée mais calculée d'après la quantité d'oxygène consommée. Il ne serait pas invraisemblable de penser que c'est surtout à la suite d'une mauvaise interprétation de la réaction de Denigès qu'ils ont été amenés à conclure à la présence d'alcool isopropylique, alors qu'il s'agissait fort probablement d'alcool butylique secondaire qui donne une coloration par la réaction de Legal, après oxydation et un précipité *blanc cristallin* avec le réactif de Denigès, l'alcool butylique secondaire peut, en effet, se trouver avec l'alcool éthylique dans des fractions distillant au voisinage de 82°7, température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool isopropylique (82°4) et donner lieu par oxydation sulfochromique à la formation de méthyléthylcétone dans des conditions telles que si cette oxydation n'est pas pratiquée suivant un mode opératoire rigoureux on puisse conclure à la formation équimoléculaire d'acétone.

Notre examen a porté sur six échantillons d'huiles essentielles de vin provenant de la région de Nîmes, d'un volume de 5 litres chacun.

Ces échantillons, de couleur jaune pâle à jaune d'or, d'une densité voisine de 0,828, ont été déshydratés sur carbonate de potasse technique anhydre. Le contact sur carbonate et l'addition de carbonate ont été poursuivis jusqu'à ce que la partie sous-jacente de carbonate soit prise à l'état semi-solide. Les huiles essentielles anhydres ont été séparées par filtration.

Nous avons ainsi obtenu respectivement :

Échantillon n° 1. — 4.500 cm³ d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 681 cm³ se répartissant ainsi :

Fraction 80°-86°, 425 cm³; fraction 86°-100°, 256 cm³.

Échantillon n° 2. — 1.200 cm³ d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 355 cm³ se répartissant ainsi :

Fraction 80°-86°, 285 cm³; fraction 86°-100°, 70 cm³.

Échantillon n° 3. — 4.750 cm³ d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 500 cm³ se répartissant ainsi :

Fraction 81°-86°, 392 cm³; fraction 86°-100°, 108 cm³.

Échantillon n° 4. — 3.600 cm³ d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 2.691 cm³ se répartissant ainsi :

Fraction 78°-81°, 2.501 cm³; fraction 81°-86°, 80 cm³; fraction 86°-100°, 110 cm³.

Échantillon n° 5. — 3.140 cm³ d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 1.030 cm³ se répartissant ainsi :

Fraction 78°5-86°, 910 cm³; fraction 86°-100°, 120 cm³.

Échantillon n° 6. — 2.350 cm³ d'huile essentielle anhydre qui, par une première distillation à la colonne Robert ont donné 234 cm³ se répartissant ainsi :

Fraction 77°5-86°, 172 cm³; fraction 86°-100°, 62 cm³.

Les parties distillant au-dessous de 100° ont été alors reprises une à une et soumises à une nouvelle distillation fractionnée en vue de recueillir et de mesurer particulièrement la fraction passant entre 82° et 86°-88°.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous le volume des diverses fractions distillant au-dessous de 100°. Chacune de ces fractions a été examinée en vue de savoir quelle coloration elle donnait par la réaction de Legal après oxydation et quelle était sa façon de se comporter au réactif de Denigès au sulfate mercurique acide, soit *immédiatement*, soit *après une demi-heure*.

Désignation de l'huile essentielle et de la fraction	Volume en cm ³	Réaction de Legal après oxyd.	Réaction de Denigès	
			immédiate	après 1/2 heure
Échantillon n° 1.....	681	Porto rouge	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 1 de 78°8 à 80°5 cor.	58	—	—	—
Fraction 2 de 80°5 à 82° cor.	154	—	—	—
Fraction 3 de 82° à 88° cor.	86	—	—	—
Fraction 4 de 88° à 95° cor.	112	—	—	—
Fraction 5 au-dessus de 95°.	226	—	—	—
Échantillon n° 2.....	355			
Fr. 1 de 78°2 à 80° cor....	175	Porto léger	Néant	Néant
Fr. 2 de 80° à 82° cor....	69	—	—	—
Fr. 3 de 82° à 88° cor....	11	Porto rouge	—	Pté cristallin blanc
Fr. 4 de 88° à 95° cor....	2,5	—	—	—
Fraction 5 au-dessus de 95°.	35	Porto rouge	Néant	Néant
Échantillon n° 3.....	500			
Fraction de 78°15 à 80° cor.	192	Néant	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 80° à 82°.....	111	Porto léger	—	Léger trouble
Fraction 3 de 82° à 88°.....	5	Porto rouge	—	—
Fraction 4 de 88° à 95°.....	1	—	—	Néant
Fraction 5 au-dessus de 95°.	140	—	—	Pté cristallin blanc
Échantillon n° 4.....	2.691			
Fraction 1 de 78°15 à 78°85.	1.648	Néant	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 78°85 à 80°85.	518	—	—	Néant
Fraction 8 de 80°85 à 87°85.	4	Porto rouge léger	—	—
Fraction 4 de 87°85 à 95°...	5	Porto rouge	—	Pté cristallin blanc
Fraction 5 au-dessus de 95°.	76	—	—	—
Échantillon n° 5.....	1.030			
Fraction 1 de 78°15 à 78°85.	708	Néant	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 78°85 à 80°...	218	—	—	—
Fraction 3 de 80° à 82°.....	43	—	—	Néant
Fraction 4 de 82° à 88°.....	152	—	—	—
Fraction 5 de 88° à 95°.....	12	Porto rouge léger	—	—
Fraction 6 au-dessus de 95°.	137	Néant	—	—
Échantillon n° 6.....	234			
Fraction 1 de 78°15 à 79°...	142	Néant	Néant	Léger trouble
Fraction 2 de 79° à 87°.....	10	Porto rouge	—	Trouble
Fraction 3 au-dessus de 87°.	35	Néant	—	Léger trouble

A titre comparatif, ont été examinés de la même manière des mélanges artificiellement préparés d'alcools :

1° Un mélange sans alcool isopropylique *Ms* constitué par :

100 cm³ alcool éthylique à 95°, 100 cm³ alcool propylique rectifié, 100 cm³ alcool isobutylique, 100 cm³ alcool butyllique secondaire, 100 cm³ alcool isoamylique;

2° Un mélange avec alcool isopropylique *Ma* constitué par :

100 cm³ alcool éthylique à 95°, 5 cm³ alcool isopropylique, 95 cm³ alcool propylique, 100 cm³ alcool isobutylique, 100 cm³ alcool butylique secondaire, 100 cm³ alcool isoamylique.

Ces mélanges, étudiés de la même façon, ont donné les résultats consignés dans le tableau suivant.

La réaction de Legal, après oxydation, nous donne donc la coloration porto rouge de la méthyléthylcétone dans la plupart des huiles et des fractions, mais c'est seulement dans la fraction de 78° à 80°3 de *Ma* que nous percevons la teinte violacée de l'acétone. Même observation en ce qui concerne la réaction de Denigès : le précipité blanc cristallisé se formant après une demi-heure est constaté dans les fractions ayant donné la réaction de coloration et seulement dans le cas de la fraction 78°-80°3 de *Ma* nous avons perçu un trouble immédiat.

Ces réactions laissent donc prévoir la présence de l'alcool butylique secondaire et non celle de l'alcool isopropylique.

Désignation de l'huile essentielle et de la fraction	Volume en cm ³	Réaction de Legal après oxydation	Réaction de Denigès	
			immédiate	après 1/2 heure
Ms (sans alcool isopropylique).	500			
Fraction 1 de 78° à 80°3....	13	Porto rouge	Néant	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 80°3 à 82°....	19,5	—	—	—
Fraction 3 de 82° à 88°....	93,5	—	—	—
Fraction 4 de 88° à 95°....	84	—	—	—
Fraction 5 > 95°.....	290	—	—	—
Ma (avec alcool isopropylique).	500			
Fraction 1 de 78° à 80°3...	15	Porto violacé	léger précipité	Pté cristallin blanc
Fraction 2 de 80°3 à 82°...	37,5	Porto rouge	Néant	—
Fraction 3 de 82° à 88°....	69,5	—	—	—
Fraction 4 de 88° à 95°....	48	—	—	—
Fraction 5 > 95°.....	330	Porto pâle	—	—

Les huiles essentielles n^{os} 3, 4, 5, 6 présentent moins d'intérêt que les huiles 1 et 2 qui donnent, dans toutes les fractions, la réaction porto rouge. Nous n'avons étudié plus spécialement que l'huile essentielle n^o 1 présentant des caractères plus marqués.

Nous avons donc repris la fraction 82°-88° de cette huile — n^o 1 — et l'avons soumise, après nouvelle déshydratation prolongée sur sulfate de cuivre anhydre, à une nouvelle distillation fractionnée. Ces fractions ont de nouveau été examinées comme précédemment.

Désignation de la sous-fraction de la fraction 3 82°-88°	Volume en cm ³	Réaction de Legal après oxydation	Réaction de Denigès	
			immédiate	après 1/2 heure
S.-fraction 1 de 80°8 à 82°..	17	Porto rouge	Néant	
S.-fraction 2 de 82° à 82°3..	5	—	—	Léger Pté blanc
S.-fraction 3 de 82°3 à 83°5..	17	—	—	—
S.-fraction 4 de 83°5 à 84°..	5	—	—	—
S.-fraction 5 de 84° à 85°6..	7	—	—	—
S.-fraction 6 de 85°6 à 90°8..	15	—	—	—
S.-fraction 7 > 90°8.....	20	—	—	—
Type à 5 0/0 d'alcool isopropylique.....				

Rouge violet Ptéjaune crist. Ptéjaune crist.

Ainsi, il ne nous a pas été possible de concentrer dans une fraction déterminée l'alcool butylique secondaire.

Afin de conclure d'une façon définitive à la présence de cet alcool, nous avons donc procédé à une séparation après ioduration. Les fractions iodurées ont été ainsi séparées en sous-fractions provenant d'une distillation fractionnée des iodures.

Nous avons ioduré de la même façon les fractions 1 et 3 du Ma et la fraction 3 du Ms et avons fait subir aux iodures d'alcoyle ainsi obtenus une distillation fractionnée.

Les iodures d'alcoyle ainsi séparés ont été examinés tant au point de vue de leur teneur en iode que de leur indice d'oxydation sulfochromique, en vue de caractériser les iodures d'isopropyle et de butyle secondaire. A la suite de travaux de laboratoire antérieurs, l'indice d'oxydation sulfochromique d'un alcool a été défini comme étant la quantité d'oxygène exprimée en grammes que peut libérer 100 g de cet alcool dans des conditions expérimentales bien déterminées et pour un temps déterminé. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau suivant :

Désignation de la fraction des iodures	Iode 0/0	Indice d'oxydation après 18 h.	Réaction de Legal sur le distillat après oxydation sulfochromique de 18 heures
S.-fraction 2-3-4 en mélange de la fraction 8 de l'échantillon n ^o 1.....	78,352	10,83	Porto pâle
qui, après distillation fractionnée, donne les fractions suivantes :			
(1) de 73°8 à 77°8.....	80,864	18,66	Pas de réaction
(2) de 77°8 à 90°3.....	79,684	17,88	—
(3) de 90°8 à 111°3.....	75,154	15,50	Porto pâle
(4) au-dessus de 111,3.....	71,062	11,50	Porto rouge méthyléthylcétone
S.-fraction 5-6 en mélange de la fraction 3 de l'échantillon n ^o 1.....	75,908	11,56	Porto pâle plus prononcée que 2-3-4.

qui, après distillation fractionnée, donne les fractions suivantes :

(1) de 72°5 à 77°8.....		17,21	Pas de réaction
		17,12	
(2) de 77°3 à 89°8.....	80,107	16,41	—
		16,58	
(3) de 89°8 à 109°8.....	76,038	16,29	Porto pâle
		16,11	
(4) de 109°8 à 116°8.....	70,967	12,25	Porto rouge méthyléthylcétone
(5) de 116°8.....	70,268	9,47	—
Fraction 1 Ma.....		17,44	Légèrement violacé-acétone
Fraction 8 Ma.....	80,008	15,55	Porto pâle
Fraction 3 Ma.....	76,710	15,92	—

Les iodures des fractions 1 Ma, 3 Ma et 3 Ms ont fait l'objet de distillations fractionnées comme les iodures des sous-fractions de l'huile essentielle n° 1. Ce sont les sous-fractions de queue qui ont été les plus intéressantes : celle au-dessus de 85° pour la fraction 1 Ma qui a permis de caractériser la présence d'acétone par la réaction de Legal, dans le distillat après oxydation sulfochromique, donc de mettre en évidence la présence de l'alcool isopropylique et celles au-dessus de 109°3 pour la fraction 3 Ma et au-dessus de 111°3 pour la fraction 3 Ms, qui ont donné des résultats entièrement comparables avec les fractions de queue des iodures de la fraction 3 de l'huile essentielle n° 1. La caractérisation de la méthyléthylcétone a été effectuée par la réaction de Legal après oxydation sulfochromique et séparation des quelques premiers dixièmes de centimètre cube passant à la distillation.

Enfin, et pour plus de certitude, une étude de l'indice d'oxydation sulfochromique en fonction du temps a été faite sur les iodures de la fraction passant au-dessus de 116°8 qui s'avérait la plus voisine de l'iodure de butyle secondaire.

Nous voyons, par le tableau ci-après, que la concordance entre la vitesse d'oxydation de la combinaison alcoolique obtenue à partir de l'iodure à caractériser et celle de la combinaison obtenue en partant de l'iodure de butyle secondaire est presque parfaite et qu'il ne saurait être question d'iodure d'isopropyle.

Variation en fonction du temps de l'indice d'oxydation des iodures d'isopropyle et de butyle secondaire et de la fraction d'iodures de l'huile essentielle de vin n° 1.

Durée de contact...	1/2 h.	1 h.	2 h.	8 h.	5 h.	7 h.	16 h.	20 h.	24 h.
Iodure d'isopropyle.	8,28	8,50	8,84	9,07	9,12	9,80	9,82	9,46	9,63
Iodure de butyle secondaire.....	5,73	6,41	6,72	7,14	8,08	8,60	10,55	11,72	11,98
Fraction d'iodures d'huile de vin...	5,65	—	6,37	—	7,75	8,29	10,30	11,37	11,79

L'indice de réfraction a pu être déterminé : $n_D^{13.1} = 1,50388$ essentiellement voisin des chiffres donnés par Beilstein $n_D^{20} : 1,5036$ et $n_D^{20} : 1,49597$.

La densité $D_{\frac{19}{4}} = 1,603$ au lieu de $D_{\frac{20}{4}} = 1,605$ (Beilstein) et le point d'ébullition concordent par ailleurs suffisamment si l'on considère que ces mesures n'ont pu être faites que sur une quantité de produit de l'ordre de grandeur du cm³.

Par ailleurs nous savons que cette fraction d'iodure et celles voisines qui donnent des réactions similaires, proviennent de fractions d'alcools distillant entre 82°-86° et nous avons pu vérifier que des mélanges d'alcool éthylique et d'alcool butylique secondaire donnent à cette température, des fractions ayant une teneur appréciable en alcool butylique secondaire.

Nous n'avons donc pu isoler, ni même caractériser, l'alcool isopropylique dans les fractions distillant entre 82° et 86° des diverses huiles essentielles de vin étudiées et, d'autre part, nous n'avons découvert aucun indice nous permettant de soupçonner sa présence dans des fractions passant entre 80° et 82° où il nous paraît devoir être plus rationnellement recherché la température de distillation des mélanges ternaires alcool éthylique-alcool isopropylique-eau, à faible teneur en eau, oscillant entre les températures de distillation des azéotropes alcool éthylique-eau et alcool isopropylique-eau, c'est-à-dire pratiquement entre 78°5 et 81°5. Par contre, dans ces mêmes fractions passant au voisinage du point d'ébullition de l'alcool isopropylique, il nous a été possible d'isoler et de caractériser l'alcool butylique secondaire dont les réactions sont essentiellement voisines de l'alcool isopropylique.

Dans ces conditions il n'apparaît pas que l'alcool isopropylique soit un constituant naturel des alcools de vins et par voie de conséquence, le choix de cet alcool comme test de dénaturation ne saurait être contesté.

Il importe essentiellement de ne pas confondre l'alcool isopropylique avec son homologue supérieur, l'alcool butylique secondaire, qui paraît exister normalement dans les huiles essentielles d'alcools de vin.

N° 104. — « Le diphtaloyl-6.7.6'.7' isooxindigo, ses dérivés, son isomérisation » (I); [par Ch. MARSCHALK (27.3.42).

Dans une communication récente, P. Chovin (3) décrit la synthèse d'une substance jaune qu'il considère comme isooxindigo (IV). Elle résulte de la lactonisation d'un acide (V) obtenu lui-même sous forme de sel alcalin par hydrolyse du (VI) produit orangé auquel cet auteur attribue la constitution d'une dibenzo-naphtyrone.

Nous avons nous-mêmes signalé dès 1936 (1) la synthèse d'un chromogène rouge-orangé, susceptible de transformations analogues, par l'action d'un excès de chlorure de thionyle en solution nitrobenzénique sur l'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 ou sur sa lactone la phtaloyl-6.7-coumaranone-2.

Contrairement à Chovin, c'est à l'isomère rouge-orangé que nous avons attribué la constitution d'un diphtaloyl-6.7.6'.7' isooxindigo, alors que la structure d'une diphtaloyldibenzo-3.4.7.8-naphtyrone reviendrait à son isomère jaune (2).

L'importance de ce problème de constitution qui est étroitement lié à celui des colorants de Pechmann (4) nous incite à publier les résultats de nos recherches.

En résumé, certaines de nos synthèses de la substance orangé-rouge que nous considérons comme diphtaloyl-iso-oxindigo (1) à partir de la phtaloyl-6.7-coumaranone-2 par l'action d'oxydants tels que le chlorure ferrique ou l'acide chromique en milieu acétique glacial, correspondent en principe à la synthèse de l'isomère rouge de Pechmann par la méthode de Kugel, soit l'oxydation de la γ -phényl- Δ - β -crotonolactone par le chlorure ferrique en milieu alcoolique (5). Les constitutions que nous avons admises sont analogues à celles qu'avaient envisagées Kugel (5), puis Thiele et Sulzberger (9) ainsi que Bogert et Ritter (6), et qui ont été inversées plus tard par Dufraisse et Chovin (7) pour des raisons que nous n'avons pas l'intention de discuter en détail. Il ne nous appartient pas de trancher ce problème de constitution d'une façon définitive, nous reconnaissons que la nature labile de la fonction lactonique laisse planer quelque incertitude sur toute conclusion qui est uniquement basée sur des arguments d'ordre chimique, mais le même reproche peut être adressé aux déductions théoriques fondées sur les rapports entre la constitution et la couleur.

Nous ne retenons pour l'instant qu'un seul point de l'argumentation des auteurs précités : l'attribution de la constitution naphtyrone aux isomères rouges oblige d'admettre la condensation des acides libres et, dans le cas de l'emploi des lactones, une ouverture du cycle lactonique nécessairement antérieur à la condensation des deux molécules (voir la thèse de Chovin, p. 90).

Les résultats de nos propres recherches s'opposent à cette hypothèse et permettent, au contraire, d'établir un parallélisme étroit entre nos synthèses de l'isomère rouge-orangé et celles des indigoldes.

Synthèses de l'isomère rouge-orangé.

L'isomère rouge-orangé auquel nous attribuons la constitution d'un diphtaloyl-isooxindigo a été préparé par les voies suivantes :

Observation fondamentale :

1) Action d'un excès (2 mol.) de chlorure de thionyle sur l'acide oxy-1-anthraquinone-acétique-2 en milieu nitrobenzénique à 100°.

Le nitrobenzène n'est pas indispensable à la réaction, elle marche également en milieu xylénique.

C'est le chlorure de thionyle qui transforme l'acide en chlorure d'acide, puis en lactone; la formation de celle-ci peut être mise en évidence. Elle est ensuite transformée en isoindigolde par une deuxième mol. de SOCl_2 . On obtient, en effet, la même substance selon :

2) Par l'action du chlorure de thionyle sur la phtaloyl-6.7-coumaranone-2, soit en milieu nitrobenzénique ou xylénique.

3) Le chlorure de thionyle peut être remplacé par le chlorure de soufre, la réaction est même plus rapide dans ce cas.

4) La phtaloyl-6.7-coumaranone-2 est transformée en I par l'action du chlorure ferrique anhydre en milieu acétique bouillant; solvant qui ne modifie pas la lactone.

L'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 n'est pas transformé en colorant dans ces conditions, mais il suffit d'ajouter à ce milieu de l'anhydride acétique comme agent de cyclisation pour obtenir le même résultat qu'avec la lactone.

5) Le chlorure ferrique peut être remplacé par l'acide chromique.

6) Le chlorure de soufre qui transforme rapidement la lactone en isomère rouge-orangé lorsqu'on soumet sa solution xylénique à ce réactif, reste sans action analogue sur l'acide libre.

7) Le chlorure de thionyle aussi bien que le chlorure de soufre transforment les oxy-thionaphtènes en solution nitrobenzénique ou xylénique en colorants thioindigoldes correspondants.

Ces dernières réactions ont déjà été observées (voir Martinet : Les Indigoldes, p. 150 et p. 147). Martinet attribue l'action du chlorure de thionyle à son pouvoir chlorurant en faisant remarquer que les dérivés monohalogénés en 2 de l'oxythionaphène peuvent être convertis par perte d'hydracides halogénés en thioindigo.

Cette interprétation se trouve en accord avec un autre mode de formation de notre isomère rouge-orangé.

8) Par l'action du brome en milieu nitrobenzénique sur la lactone.

Il ressort de l'ensemble de ces faits que c'est bien la lactone et non l'acide libre qui donne naissance à notre substance rouge-orangé, que cette transformation est due à la réactivité du groupe CH_2 , que nous avons mis en évidence dans la note précédente, et qu'elle est le résultat d'une oxydation, plus exactement d'une déshydrogénation analogue à celle des oxythionaphènes en thioindigoldes ou de certains oxindoles en isoindigoldes (8).

Notre conception est confirmée par une synthèse typiquement indigolde qui conduit exclusivement à notre isomère rouge-orangé, soit la condensation de la phthaloyl-coumaranone-2 avec son *p*-diméthylamino-anile-3 en milieu acétique ou d'anhydride acétique sans autre agent de condensation (X).

La couleur de notre chromogène ne fait nullement obstacle à cette conception. Le produit de condensation entre la phthaloyl-6.7-coumaranone-2 et l'acénaphène-quinone (VII) chromogène de constitution analogue mais certainement indigolde (sa nature monolactonique excluant toute isomérisation) est fortement coloré en rouge-orangé, ainsi que le bis-acénaphène-indigo symétrique lui-même. Nous notons, par ailleurs, que l'anthraxlavone (VIII) est déjà un colorant jaune.

La conception de Dufraisse et Chovin, suivant laquelle la constitution isoindigolde reviendrait à notre isomère jaune, ne concorde pas avec ces faits.

Transformation de l'isomère rouge-orangé en isomère jaune (III).

Cette transformation peut être réalisée directement par l'acide sulfurique concentré vers 100° ou indirectement par recyclisation de l'acide II qui est obtenu lui-même par hydrolyse alcaline aqueuse de I.

Cette dernière cyclisation peut être réalisée facilement par l'acide sulfurique concentré. Elle est réversible, les alcalis aqueux régénérant l'acide primitif.

Dans aucun cas, nous n'avons observé la formation de l'isomère orangé-rouge seul à partir de l'acide II. Nous avons, par contre, constaté la formation d'un produit orangé-jaune sous l'action cyclisante de l'anhydride acétique ou du chlorure de thionyle en milieu nitrobenzénique. Ce produit se modifie très peu par recristallisation répétée, mais il vire peu à peu vers le jaune. Sa nuance intermédiaire entre les deux isomères, sa transformation en isomère jaune par l'action de l'acide sulfurique concentré vers 90° et l'analogie avec des faits observés dans la série des colorants de Pechmann, nous ont amenés à considérer cette substance comme un mélange des deux isomères rouge et jaune. L'étude spectrographique qu'en a bien voulu faire M. Mougeot a entièrement confirmé cette supposition. Il est donc probable que l'acide de la scission alcaline des deux isomères soit un mélange d'acides mono et bibasiques (II) et (IX) par analogie aux produits de scission correspondants des colorants de Pechmann, acides, dont la constitution a été éclaircie par Chovin et Dufraisse.

Nous n'avons pas poussé plus loin l'examen de ce parallélisme.

Les transformations énumérées prouvent que c'est l'isomère jaune le plus stable, et que sa formation nécessite une hydrolyse intermédiaire de l'isomère rouge-orangé.

Le nombre des individus chimiques bien définis se limite aux deux isomères rouge-orangé et jaune comme pour les colorants de Pechmann.

Nos recherches ont démontré que les différentes synthèses du diphtaloyl-isooxindigo peuvent être assimilées aux méthodes classiques d'oxydation et de condensation qui conduisent des substances du type (XII) aux indigoldes (XIII) correspondants :

On peut en dire autant de la synthèse de Kugel pour l'isomère rouge de Pechmann et, si l'on admet la formation intermédiaire de lactones au cours des synthèses récentes de Chovin (condensation de l'acide *o*-hydroxyphénylacétique avec l'acide *o*-hydroxy-phénylglyoxylique), celles-ci peuvent être rangées dans la même catégorie.

Nous maintenons donc la constitution isooxindigolde pour notre isomère rouge-orangé et attribuons la structure naphtyrone à son isomère jaune.

Cette conception permet de considérer le premier de même que les colorants de Pechmann rouges et leurs analogues préparés par Chovin, comme dérivés du bis (furan 3) indigo (XI).

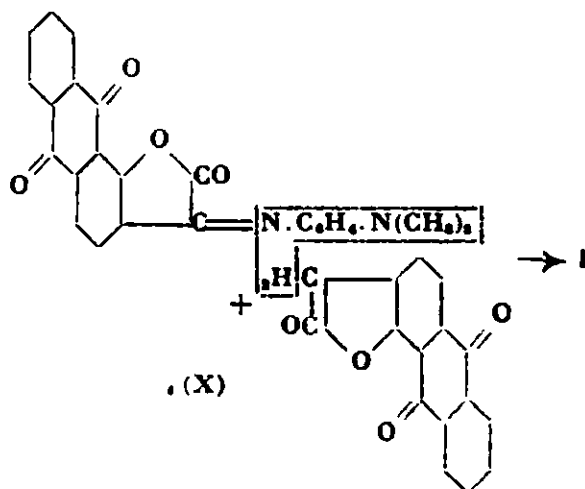
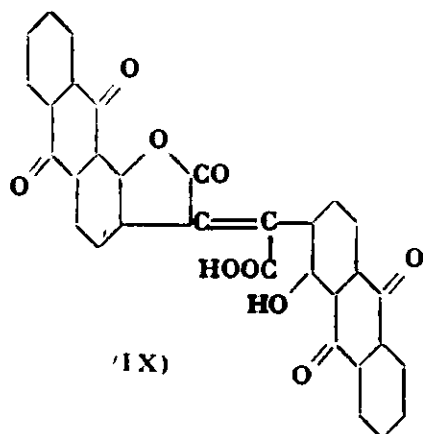
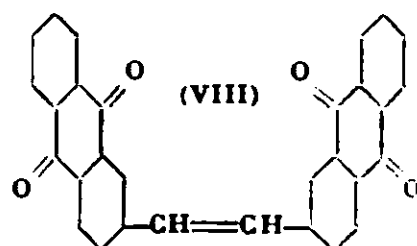
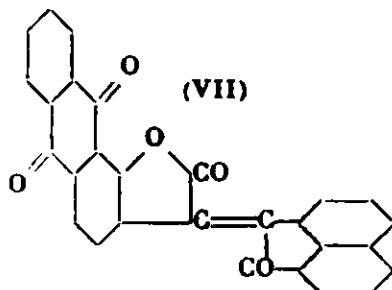
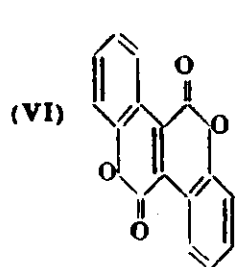
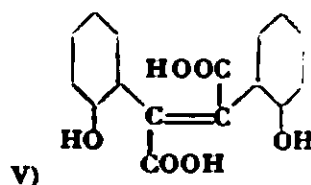
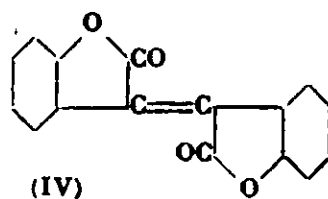
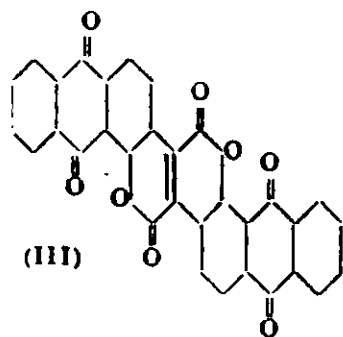
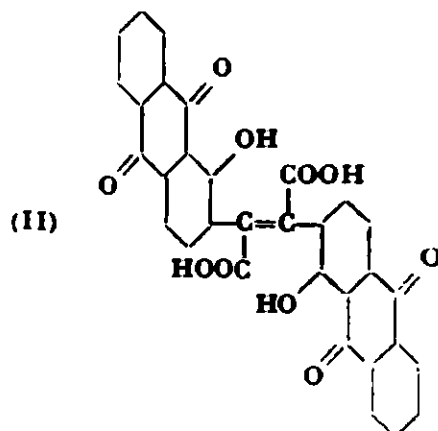
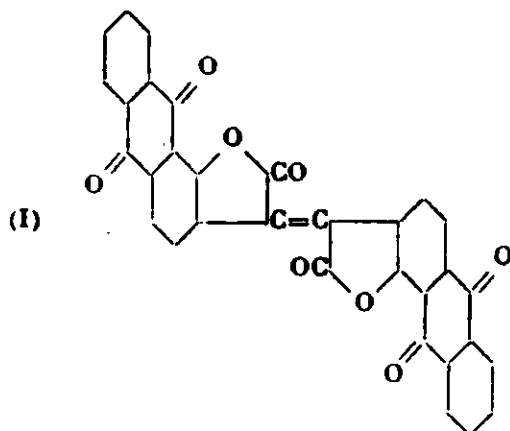
Par analogie, on peut envisager la synthèse de chromogènes nouveaux dérivés des bis (furan) indigo-2.2' et 2.3' ainsi que celle de leurs isologues azotés, sulfurés et mixtes.

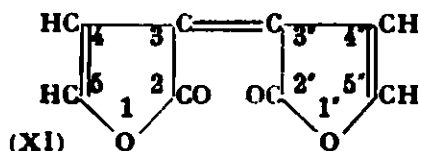
Certains d'entre eux, le bis (5-phényl-2-thiophène) indigo, le bis (5-phényl-2-pyrol) indigo et quelques autres ont déjà été synthétisés par les méthodes typiques de la série des indigoides (II).

Les substances mères elles-mêmes dont la synthèse avait déjà été envisagée par Friedländer ne semblent pas encore avoir été décrites.

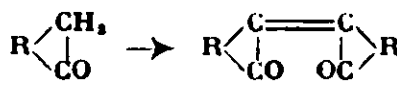
Nous tenons à exprimer à cet endroit nos vifs remerciements à M. P. Chovin qui a bien voulu déterminer les points de fusion immédiats très élevés mentionnés dans nos deux mémoires par la méthode au Bloc d'Or qu'il a élaboré en collaboration avec Ch. Dufraisse (10).

Notre collègue, M. Mougeot, a bien voulu se charger de l'étude spectrographique de nos substances; nous lui adressons nos meilleurs remerciements.





(XI)



(XII)

(XIII)

(1) C. MARSCHALK, F. KOENIG, N. OUROUSOFF, *Bull.*, 5^e série, 1938, 3, 1567. — (2) C. MARSCHALK, *Annuaire des Anciens Elèves E. C. M.*, 1938, 113. — (3) P. CHOVIN, Procès-verbal. Séance du 13 juin 1941, *Bull.*, 3, 645. — (4) P. CHOVIN, Thèse 1938. Bibliographie de la question, p. 109. *Ann. de chimie*, 2^e série, 1938, 9, 447. — Comptes-rendus, 1928, 307, 1418; 1938, 203, 1228; 1939, 309, 169; 1940, 311, 474; 1941, 313, 549. — (5) M. KUGEL, *Ann.*, 1898, 299, 50. — (6) M. T. BOOERT, J. J. RITTER, *Proc. National Acad. Sc. Washington*, 1924, 10, 363. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2871. — (7) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull.*, 5^e série, 1934, 1, 790. — (8) STOLLE, *Journ. Prakt. Chem.*, 105, 337; D. R. P. 335763. — (9) THIELE, SULZERGER, *Ann.*, 1901, 319, 196, 206, 207. — KUGEL, *Ann.*, 1898, 299, 54. — Voir également Fridelander *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41, 774. — (10) C. DUFRAISSE, P. CHOVIN, *Bull.* 5^e série, 1934, 1, 773. — (11) MADELUNO, OERMANN, *Ber.*, 1930, 53, 2870. — FRIEDLANDER, KIELEASINSKI, 1912, 45, 3389. — KNORR, *Ann.*, 1886, 323, 171.

PARTIE EXPERIMENTALE

DIPH TALOYL-6.7.6'.7'-ISO-OXINDIGO (I).

a) En une seule phase à partir de l'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2.

Une suspension de 8 g d'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 dans 80 cm³ de nitrobenzène et 8 g de chlorure de thionyle est chauffée à 100° durant 4-5 heures jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. L'acide entre d'abord en solution, puis on observe la formation de petits cristaux rouge-orangé qui sont filtrés chauds, lavés au nitrobenzène puis à l'alcool. Rendement: 6,7 g de cristaux rouge-orangé qui sont recristallisés de 250 p. de nitrobenzène en présence d'un peu de noir animal.

Il forme des rhomboédres rouge orangé insolubles dans la plupart des solvants habituels, il est soluble dans le nitrobenzène, le trichlorobenzène à chaud en donnant une coloration orangé-rouge.

Son point de fusion immédiat sur Bloc d'Or est de 448°.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré à froid est rouge; à chaud, la couleur de la solution vire à l'orangé, ce changement correspond à l'isomérisation de la substance primitive.

Par dissolution dans le monohydrate à froid et reprécipitation sur glace, le produit initial peut être obtenu à l'état de fine division sous forme d'une suspension orangée.

Le produit cristallisé se dissout à chaud dans la soude ou la potasse aqueuse à 100°, le produit finement divisé par reprécipitation entre déjà en solution à froid en donnant des solutions rouge-violacé.

Cette dissolution est due à l'ouverture des cycles lactoniques avec formation du sel de l'acide-2.3-di-(oxy-1-anthraquinonyl-2)-fumérique (II) et probablement de l'acide monobasique IX (voir Hydrolyse alcaline).

Dans la préparation du diphthaloyl-6.7.6'.7'-iso-oxindigo, le nitrobenzène peut être remplacé par le xylène, la transformation semble être plus lente dans ce milieu.

$C_{24}H_{12}O_4$. Calculé C 73,28. H 2,29.
Trouvé C 73,42; 73,43. H 2,56; 2,90.

b) En deux phases à partir de l'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2.

Cet essai a le but de démontrer la formation intermédiaire de la phthaloyl-coumarone-2 au cours de la réaction précédemment décrite.

2,8 g (1/100 mol.) d'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2, 1,2 g (1/100 mol.) de chlorure de thionyle, 40 cm³ de nitrobenzène sont chauffés progressivement au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. Une prise observée au microscope ne contient que quelques rares cristaux orangés, les autres sont soit jaunes ou presque incolores. Une autre prise d'essai filtrée après refroidissement est presque entièrement soluble dans l'acide acétique glacial; elle en cristallise en petites aiguilles très faiblement jaunâtres de phthaloyl-6.7-coumarone-2.F. immédiat sur Bloc d'Or: 308°. Solution alcaline bleue à froid virant au rouge-violacé à chaud.

A la partie principale de l'essai initial, on ajoute alors une solution de chlorure de thionyle dans du nitrobenzène correspondant à 1,2 g = 1/100 mol. de $SOCl_2$. On rechauffe au bain-marie; il se produit un nouveau dégagement d'acide chlo-

rhodrique et le di-phthaloyl-iso-oxindigo orangé se dépose à l'état cristallin durant l'opération.

On traite comme sous a) ,le produit obtenu a toutes les caractéristiques de I.

c) *Par déshydrogénation de la phthaloyl-6.7-coumaranone-2.*

1° *A l'aide de chlorure de thionyle.* — Un mélange de 0,5 g de lactone, 0,3 g de chlorure de thionyle, 20 cm³ de nitrobenzène est chauffé au bain-marie pendant 8 heures environ. Les cristaux orangés 0,36 g sont identiques aux produits précédents.

On peut également opérer en milieu xylénique : une solution de 0,5 g de chlorure de thionyle dans 10 cm³ de xylène est versée dans une solution bouillante de 0,5 g de lactone dans 70 cm³ de xylène. La formation de petits cristaux orangés commence très rapidement. On chauffe à reflux pendant 1 heure environ; le dégagement d'acide chlorhydrique étant terminé, on filtre le diphtaloyl-6.7.6'.7'-isooxindigo. Rendement : 0,43 g;

2° *Par le chlorure de soufre.* — Une solution de 0,2 g de chlorure de soufre dans 5 cm³ de nitrobenzène est introduite rapidement dans une solution de 0,5 g de lactone dans 10 cm³ de nitrobenzène à 130°. Les cristaux rouge-orangé se forment rapidement, ils sont isolés après 20 minutes de chauffage à 130°. Après recristallisation du nitrobenzène, ils ont le point de fusion du diphtaloyl-isooxindigo 447° et sont exempts de soufre et de chlore. Rendement : 0,37 g.

Le nitrobenzène peut être remplacé par le xylène ou le trichlorobenzène.

Pour mettre en évidence l'importance de la lactonisation, on fait deux essais parallèles dans le xylène bouillant, l'un avec la lactone, l'autre avec l'acide libre; dans le premier, l'addition de chlorure de soufre produit rapidement un précipité cristallin de diphtaloyl-isooxindigo alors que dans le deuxième, il ne se forme aucun précipité;

3° *Par le chlorure ferrique.* — A une solution bouillante de 0,26 g de phthaloyl-6.7-coumaranone-2, dans 30 cm³ d'acide acétique glacial, on ajoute une solution de 0,7 g de chlorure ferrique sublimé dans 20 cm³ d'acide acétique.

Lorsqu'on opère de la même manière sur une solution d'acide oxy-1-anthraquinonyl-acétique-2 il ne se forme aucun précipité, mais il suffit d'ajouter à la solution primitive quelques centicubes d'anhydride acétique pour provoquer la transformation dès l'introduction de la solution de chlorure ferrique. F. = 447°;

C₂₂H₁₂O₄. Calculé C 73,28. H 2,29.
Trouvé C 73,51; 73,33. H 2,88; 2,72.

4° *Par l'acide chromique.* — Si dans l'essai précédent on remplace le chlorure ferrique par 0,1 g d'acide chromique, on obtient le même résultat. F. = 450°;

5° *Par le brome.* — A une solution bouillante de 0,26 g de lactone dans 30 cm³ de nitrobenzène, on ajoute une solution de 0,16 g de brome dans 10 cm³ de nitrobenzène. La formation du colorant se produit avec dégagement d'acide bromhydrique. Après recristallisation du nitrobenzène, il est exempt de brome.

d) *Par condensation du phthaloyl-6.7-coumaranone-dione-2.3.p-diméthylaminoanile-3 avec la phthaloyl-6.7-coumaranone-2.*

0,2 g d'anile sont dissous dans 100 cm³ d'anhydride acétique bouillant. A cette solution violet-bleu on en ajoute une autre de 0,2 g de phthaloyl-6.7-coumaranone-2 dans 20 cm³ d'anhydride acétique. On chauffe à reflux jusqu'à ce que la couleur violette de la solution ait complètement viré au brun-orangé, puis on filtre bouillant, isole le précipité orangé et le recristallise du nitrobenzène.

Cristaux rouge-orangé présentant toutes les propriétés du diphtaloyl-6.7.6'.7'-isooxindigo. Il ne contient pas d'isomère jaune. F. immédiat sur Bloc d'Or 446°.

DIPH TALOYL-BZ 4.5.4'.5' DIBENZO-3.4.7.8-NAPHTHYNONE (III).

a) *Isomérisation de I dans l'acide sulfurique concentré.*

2 g de diphtaloyl-6.7.6'.7'-isooxindigo sont introduits dans 200 g d'acide sulfurique concentré. On chauffe la solution rouge au bain-marie jusqu'à ce que les prises d'essai dans l'acide sulfurique concentré ne jaunissent plus davantage.

On verse sur glace et isole le précipité jaune verdâtre insoluble dans une solution de bicarbonate de sodium à froid.

On le cristallise d'environ 600 p. de nitrobenzène bouillant. Point de fusion immédiat sur Bloc d'Or : 491°.

Cristaux jaunes donnant une solution sulfurique jaune; cette dernière versée sur glace donne un précipité jaune-verdâtre, insoluble dans le bicarbonate à froid.

mais facilement soluble dans la lessive de soude diluée en donnant la solution rouge violacée du sel sodique de l'acide II.

Si pour l'hydrolyse sulfurique, on utilise un acide à environ 80 0/0 seulement, le produit de la réaction cristallise de sa solution sulfurique en aiguilles jaunes qui peuvent être filtrées sur verre fritté, lavées à l'eau et séchées.

Le produit ainsi obtenu est pur et a le même point de fusion que le précédent. F. : 491°.

$C_{12}H_{12}O_6$ Calculé C 73,28. H 2,29
Trouvé C 73,15; 72,97. H 2,77; 2,88.

L'isomère jaune est encore bien moins soluble dans les solvants organiques que le rouge, même dans le nitrobenzène ou le trichlorobenzène, il n'est pratiquement pas soluble à froid, fait très gênant pour son examen spectrographique.

b) *Cyclisation par l'acide sulfurique de l'acide provenant de l'hydrolyse alcaline de I ou III.*

L'acide provenant de l'hydrolyse alcaline des deux isomères rouge-orangé et jaune est probablement un mélange d'acides monobasiques et bibasiques II et IX. En solution sulfurique, concentrée à chaud, l'acide monobasique subirait les mêmes transformations que l'isomère rouge; on doit supposer que les cycles lactoniques sont d'abord ouverts par hydrolyse, puis refermés avec isomérisation en III.

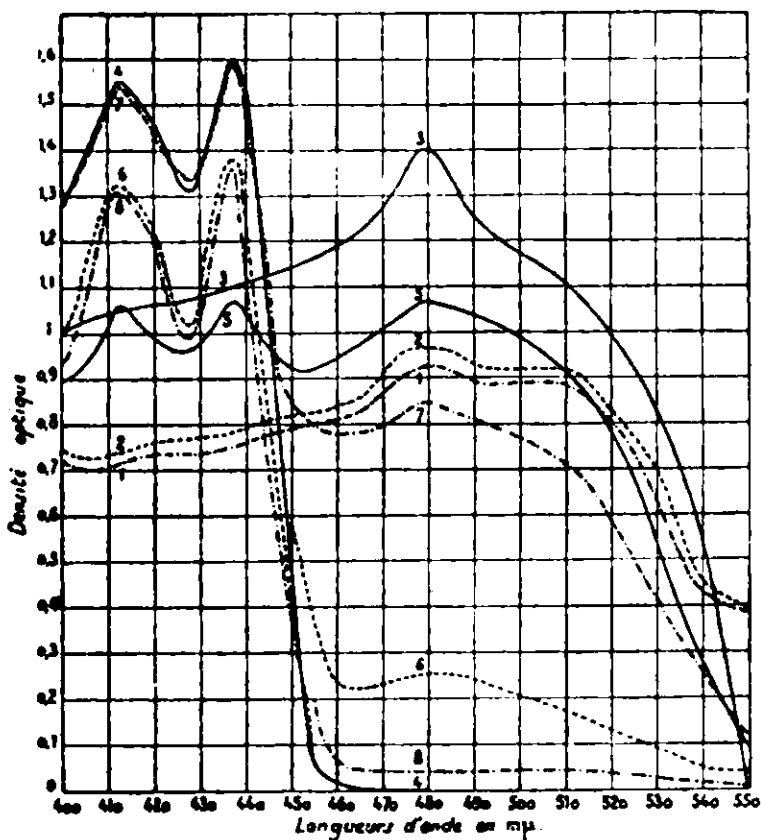
Le mode opératoire est le même que pour a), la transformation est rapide et se reconnaît à l'insolubilité dans l'eau bicarbonatée d'une prise d'essai coulée sur glace, filtrée et lavée à neutralité.

La substance obtenue a les mêmes propriétés que celle préparée suivant a).

c) *Par traitement sulfurique de la substance orangé-jaune.*

L'examen spectrographique de cette substance ayant démontré qu'elle n'est qu'un mélange des deux isomères rouge-orangé et jaune, ce mode de formation est en principe identique au premier.

La coloration orangée vire assez rapidement au jaune et le produit obtenu, identique à III, ne montre plus la bande d'absorption typique de I qui se trouve encore dans le produit initial, mais uniquement celles de III (voir les courbes d'absorption n° 5, 6 et 8).



1) *Essais concernant la nature du corps orangé-jaune.* — Nous avons observé la formation de cette substance chaque fois que nous traitons les produits issus d'une hydrolyse alcaline de l'une ou l'autre des lactones décrites par l'anhydride acétique à reflux pendant quelques minutes ou par le même poids de SOCl_2 en milieu nitrobenzénique vers 100° - 120° . Cette réaction est réversible, par hydrolyse alcaline, on régénère l'acide initial.

Des essais de cristallisation successifs du nitrobenzène modifient peu à peu la couleur de la substance en ce sens qu'elle vire de plus en plus vers le jaune.

On contrôle cet effet en versant les solutions sulfuriques sur glace.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Calculé C 73,28 H 2,29
 Trouvé C 73,29; 73,18. H 2,82; 2,79

Les solutions orangé-rouge de la substance initiale dans l'acide sulfurique concentré, couleur intermédiaire entre celles des deux lactones isomères, virent rapidement à l'orangé jaune au bain-marie; le produit qui précipite de cette solution par dilution sur glace a toutes les propriétés de l'isomère jaune III. Ce fait s'explique par la transformation de l'isomère rouge orange contenu dans le mélange initial en isomère jaune.

Dans la courbe d'absorption de la substance orangé jaune n° 5 et 6, on retrouve les bandes caractéristiques des deux lactones isomères pures n° 3 et n° 4. Un mélange synthétique des deux montre les mêmes maxima n° 7.

Après chauffage de la solution sulfurique du corps orangé jaune, on obtient le spectre pur de l'isomère jaune n° 8.

2° *Concerne l'origine du mélange orangé-jaune.* — La formation du mélange orangé-jaune pourrait être due à la présence d'une impureté déjà contenue dans la lactone avant l'hydrolyse.

Ceci n'est pas le cas, car des produits d'hydrolyse des deux lactones isomères purifiées donnent le même résultat. Il en est de même pour le produit d'hydrolyse purifié sous forme de son sel sodique par salage fractionné.

Si l'on transforme ces corps orangé-jaune en isomère jaune par traitement sulfurique au bain-marie, que l'on soumet ce dernier à une nouvelle hydrolyse alcaline suivie d'une recyclisation par l'anhydride acétique, on retombe encore sur un corps orangé-jaune qui, à son tour, se transforme en isomère jaune par traitement sulfurique.

La cause de la formation du mélange orangé-jaune doit donc être attribuée à la nature de l'acide formé par hydrolyse alcaline de ces lactones.

Le problème de l'hydrolyse alcaline des deux lactones isomères exigerait une étude spéciale que nous ne sommes pas en mesure d'entreprendre.

a) *Hydrolyse directe par la potasse aqueuse à chaud.*

0,5 g d'isomère rouge-orangé cristallisé et finement broyé sont mis en suspension dans 500 cm³ de potasse aqueuse à 1 0/0. La dissolution commence déjà à température ordinaire, on porte à l'ébullition pendant quelques minutes jusqu'à dissolution complète. La solution rouge violacé est aussitôt filtrée, puis acidulée à chaud par l'acide chlorhydrique dilué.

Le produit jaune et microcristallin se dissout facilement à température ordinaire dans une solution diluée de bicarbonate de sodium et en précipite par acidulation. Son point de fusion immédiat sur Bloc d'Or est très élevé, mais il varie suivant le mode de préparation. Deux échantillons différents fondaient à 426° et 400° , il est possible qu'il s'agisse d'un mélange d'acide mono et bibasique en proportion variable.

b) *Hydrolyse par la potasse aqueuse à froid.*

1 g de diphtaloyl. isooxindigo est mis en solution dans 200 cm³ de monohydrate refroidi par l'eau glacée. On coule la solution rouge sur glace, le précipité orangé est filtré, lavé à neutralité, puis réempâté avec peu d'eau à laquelle on ajoute de la potasse à 1 0/0. On agite bien à froid et en vase clos jusqu'à dissolution complète. La solution violet rouge filtrée est acidulée par l'acide acétique, puis portée au bouillon. Le précipité jaune filtré puis lavé à neutralité est réempâté avec une solution diluée de bicarbonate de soude dans laquelle il est entièrement soluble. Cette solution est soumise à un salage fractionné par le chlorure de sodium pur. La fraction principale remise en solution est salée une deuxième fois. Le sel sodique orangé ainsi purifié est redissous dans l'eau et précipité par l'acide acétique. Le produit de l'hydrolyse ainsi préparé et purifié donne par ébullition prolongée en suspension dans l'anhydride acétique le mélange orangé-jaune des deux lactones isomères, par cyclisation dans l'acide sulfurique uniquement l'isomère jaune.

L'étude spectrographique déjà mentionnée a été faite avec le produit orangé-jaune préparé par cette méthode.

N° 105. — Contribution à l'étude des acides résiniques;
par René LOMBARD (8.5.42).

La gemme qui s'écoule des conifères blessés est constituée par un mélange de terpènes et de divers acides dénommés acides résiniques. Ces acides sont instables, et subissent des transformations profondes sous l'action de la chaleur (100°) et des acides. Nous leur donnerons le nom d'acides primaires pour les distinguer de leurs produits de transformation. Il est remarquable que la plupart de ces acides conduisent sous l'action de la chaleur et des acides à l'acide abiétique (F. 172° $[\alpha]_D = -100^\circ$). Parmi les gemmes de pin d'Alep, et de pin maritime que j'ai étudiées, un seul acide primaire ne se transforme pas en acide abiétique, c'est l'acide dextropimarique qui existe en petite quantité dans la gemme de pin maritime; aussi peut-on souvent substituer pratiquement à l'acide abiétique les colophanes, mélanges d'acides primaires plus ou moins transformés. Cet acide abiétique, qui ne subit pas de transformation lorsqu'il est chauffé à 100° en présence de HCl subit, lorsqu'il est porté à 250°, une transformation lente, mise en évidence par la variation de son pouvoir rotatoire; dès 1890, Bishoff et Nastvogel (*Ber.*, 1890, 23, 1919), en distillant une colophane (?) obtiennent un produit dextrogyre ($[\alpha]_D = +63^\circ$) qu'ils appellent anhydride isosylvique. En 1906, Klason et Kohler (*Prakt. Chem.*, 1906, 83, 337, traduction française *Mon. scient.*, 1907, p. 468) obtiennent, en distillant sous vide, la résine des sapins de Stockholm, un produit dextrogyre ($[\alpha]_D = +28^\circ$) d'où ils retirent un acide α -colophonique dextrogyre, et un acide β -colophonique lévogyre. En 1917, Schulz (*Chem. zeitung*, 1917, traduction française *Mon. scient.*, 1920, p. 102) retire de l'huile de résine un acide dextrogyre qu'il dénomme oléosylvique; il signale que Kelbe (*Mon. scient.*, 1902, p. 356), Tschirch et Wolff (*Mon. scient.*, 1908, p. 484) l'ont déjà étudié. Rouin (*B. I. P.*, 1926, p. 479) montre que la pyrogénéation à 200° de l'acide abiétique conduit à un produit dextrogyre ($[\alpha]_D = +58^\circ$). Dupont et Dubourg (*B. I. P.*, 1928, p. 181) donnent à ce produit le nom d'acide pyroabiétique; ils l'obtiennent à partir de la colophane de pin d'Alep ($[\alpha]_D = +51^\circ$).

Il semble donc que la pyrogénéation de l'acide abiétique et des acides voisins conduise régulièrement à l'acide pyroabiétique ($[\alpha]_D = +50^\circ$); mais en 1929, Fonrobert et Greth (*B. I. P.*, 1929, p. 189) obtiennent un acide lévopyroabiétique ($[\alpha]_D = -15^\circ$) et un acide dextropyroabiétique ($[\alpha]_D = +37^\circ$) à partir de la colophane de pin maritime. Fanica (*B. I. P.*, 1933, p. 187) trouve à son tour des acides dextropyro (α) et lévopyro (β).

Je me suis donc trouvé, au début de mon étude, en présence d'un certain nombre de produits dénommés acides pyroabiétiques. J'ai cherché à les reproduire en chauffant l'acide abiétique et les colophanes, soit seuls, soit en présence de produits variés. J'ai d'abord essayé les acides non volatils: phosphorique, benzène-sulfonique, trichloracétique, oxalique qui isomérisent les acides primaires dès la température ordinaire. J'ai essayé ensuite l'alumine, le sulfate d'aluminium, l'alun calciné, le charbon actif (noir de carboraffin) qui sont doués d'un pouvoir adsorbant notable vis-à-vis de l'acide abiétique; tous ces produits décarboxylent abondamment les acides résiniques, rendant pénible l'extraction de l'acide pyro cristallisé, et multiplient la vitesse de la transformation par un coefficient qui ne dépasse pas 3 ou 4: celle-ci demande toujours une centaine d'heures à 250°. J'ai dû proscrire l'emploi d'une chaudière en cuivre, ce métal provoquant lui aussi une décarboxylation importante. L'acide pyroabiétique est extrait soit par cristallisation de la résine obtenue (dans l'alcool), soit, lorsque celle-ci ne cristallise pas, par une distillation fractionnée grossière, suivie d'une cristallisation de la partie distillant entre 250° et 270° sous 15 mm. J'ai été conduit, suivant le catalyseur, la température de chauffage, et surtout sa durée, à des acides dont les pouvoirs rotatoires s'échelonnent entre -100° et $+60^\circ$ (raie J); dans tous les cas, les acides qui n'ont pas atteint un pouvoir rotatoire d'au moins $+50^\circ$ me sont apparus comme incomplètement transformés, car un nouveau traitement les faisait évoluer vers des variétés plus dextrogyres. Finalement, j'ai toujours été conduit, en prolongeant suffisamment le chauffage, à des produits dont les pouvoirs rotatoires atteignaient $+50^\circ$ à $+60^\circ$, et paraissant identiques (identité des pouvoirs rotatoires, des dispersions rotatoires, des points de fusion, des diagrammes de rayons X). J'ai donc été amené à conclure que l'acide abiétique et les colophanes de pin maritime, et de pin d'Alep conduisaient au même acide pyroabiétique.

J'ai utilisé comme acide pyroabiétique type le produit obtenu en chauffant 8 jours à 230° la colophane d'Alep en présence de noir de carboraffin. J'ai dès lors pensé que les acides lévopyroabiétiques étaient des mélanges de cet acide pyroabiétique limite et d'acide abiétique non transformé. Un procédé de recherche de l'acide abiétique dans ces mélanges pyroabiétiques m'a été fourni par l'observation que l'acide abiétique, fondu avec l'anhydride maléique donne une combinaison diénique, tandis que l'acide pyroabiétique limite n'en donne pas; le produit de l'action de l'anhydride maléique sur un acide lévopyroabiétique est dissous dans la soude, et on lui ajoute une solution d'acide borique (poids égal d'acide borique et d'acide

résinique); l'acide borique précipite la partie non combinée à l'anhydride maléique; l'acide maléobiétique est ensuite précipité par HCl et recristallisé dans l'acide acétique:

Ainsi, 110 g d'un acide lévopyroabiétique de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -33^\circ$ m'ont donné 40 g d'un acide dextropyroabiétique ($+ 36^\circ$), et 78 g de combinaison maléobiétique.

Les acides lévopyroabiétiques sont donc des mélanges d'acide pyroabiétique limite, et d'acide abiétique. Le fait que divers auteurs aient pu les considérer comme des produits définis, et les obtenir comme termes de cristallisations fractionnées m'a conduit à penser qu'il pouvait y avoir des combinaisons moléculaires entre l'acide abiétique et l'acide pyroabiétique; j'ai donc étudié systématiquement les cristaux mixtes obtenus en faisant cristalliser des mélanges en proportions variables d'acide abiétique et d'acide pyroabiétique.

J'ai constaté que ces mélanges suivent rigoureusement la loi de Biot, les pouvoirs rotatoires étant pris, soit dans l'alcool, soit dans le tétrachlorure de carbone pour diverses longueurs d'onde, ce qui exclut la formation d'un composé en solution (cf. méthode de Darmon). D'autre part, les points de fusion des cristaux mixtes croissent régulièrement de 172° pour l'acide abiétique à 186° pour l'acide pyroabiétique, sans qu'apparaissent des maxima intermédiaires; les solubilités des cristaux mixtes dans l'alcool sont pratiquement égales (0,300 mol/litre) avec un léger maximum pour le produit constitué par 50 0/0 d'acide abiétique et 50 0/0 d'acide pyroabiétique: ceci exclut la formation de composés cristallisés. Enfin les spectres de rayons X des cristaux mixtes indiquent un passage progressif de la forme abiétique à la forme pyroabiétique; les acides lévopyroabiétiques donnent des spectres identiques à ceux des mélanges, aucun composé défini n'a pu être mis en évidence. *Les soit-disant acides lévo-pyroabiétiques sont donc de simples mélanges d'acide pyro limite et d'acide abiétique, sans composés intermédiaires définis.*

Que penser de cet acide pyroabiétique?

Divers auteurs américains qui l'ont étudié ont montré qu'il est très complexe et en ont retiré (Fleck et Palkin, *Am. chem. soc.*, 1938, p. 921 et 2621):

1° Un acide déhydroabiétique, $[\alpha] = + 62^\circ$, caractérisé par son ester méthylique cristallisé ($F = 60^\circ$), de formule $C_{20}H_{30}O_2$.

2° Un acide dihydroabiétique $[\alpha]_D = + 108^\circ$ de formule $C_{20}H_{32}O_2$.

3° Divers autres acides dihydro et tétra hydroabiétiques.

Fleck et Palkin ont montré que l'acide pyroabiétique peut avantageusement être préparé, à partir de l'acide abiétique, par l'action du charbon palladié qui provoque:

1° A 230° une hydro-déshydrogénation de l'acide abiétique, sans départ appréciable d'hydrogène.

2° A 270° la même réaction, accompagnée d'une déshydrogénation pure et simple.

J'ai porté mon attention sur les acides déhydro et dihydroabiétique.

1° *Acide dihydroabiétique.* — Je l'obtiens en hydrogénant sous pression (100 kg) et à température relativement élevée (180° à 250°) l'acide abiétique en présence de divers catalyseurs, platine d'Adams, chromite de cuivre, et surtout charbon palladié; avec ce dernier catalyseur, j'obtiens, avec un excellent rendement, un acide dihydroabiétique, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 124^\circ$. L'hydrogénation au nickel conduit à un acide tétrahydroabiétique ($[\alpha]_D = + 20^\circ$, $F. 150^\circ$) caractérisé par un point de fusion très bas par rapport aux autres acides résiniques, et sur lequel je reviendrai dans une prochaine communication.

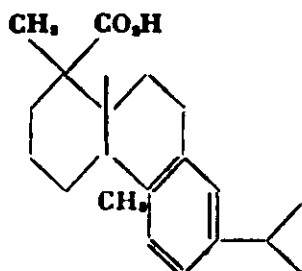
La double liaison de l'acide dihydroabiétique étant, à de nombreux points de vue très peu réactive, il y a de fortes présomptions pour qu'elle soit bitertiaire.

2° *Acide déhydroabiétique.* — J'ai pensé qu'il devait être possible de le préparer à l'état pur en utilisant des méthodes de déshydrogénation convenables, de l'acide abiétique: en particulier, j'ai essayé la déshydrogénation au soufre qui m'a donné d'excellents résultats: 1 mol (302 g) d'acide abiétique est portée à 180° , on lui ajoute progressivement 32 g de soufre, et on porte le tout à 220° jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse; il se dégage 20 litres d'un gaz contenant 90 0/0 de H_2S , le reste étant formé de CO_2 , H_2 , CH_4 , SH_2 ; après plusieurs cristallisations dans l'alcool on obtient, avec un rendement de 50 0/0 un produit identique à l'acide déhydroabiétique décrit par les auteurs précités, et conduisant avec un rendement excellent à l'ester méthylique cristallisé; la transformation est encore beaucoup plus facile si l'on traite par le soufre à 210° l'ester méthylique de l'acide abiétique.

A ce propos, je dois signaler qu'il n'existe, pour ainsi dire pas d'exemple, dans la littérature, de déshydrogénation sélective par le soufre; le soufre et le sélénium sont employés à dose massive, pour aromatiser, aussi complètement que possible une molécule, mais les stades intermédiaires ne sont jamais signalés; je crois bon de mentionner par exemple que le cholestérol (20 g) chauffé à 210° avec S (3 g) donne 2 litres de H_2S , et un produit parfaitement cristallisé.

Cet acide déhydroabiétique n'est plus oxydable, comme l'acide abiétique, il

ne donne plus la réaction colorée de Libermann. L'étude de son spectre d'absorption avait conduit Fieser et Campbell (*Am chem. Soc.*, 1938, p. 159) à supposer qu'il possède un noyau aromatique et à écrire sa formule :



J'ai cherché une confirmation de cette hypothèse et j'ai entrepris l'oxydation parallèle de l'acide abiétique et de l'acide déhydroabiétique :

1° *Oxydation nitrique.* — Oxydation par l'acide de densité 1,4 en présence d'oxyde de vanadium qui permet l'oxydation complète des chaînes latérales, sauf les groupes méthyle.

L'acide déhydroabiétique conduit à l'acide benzène tricarbonique 1.2.4 (trimellitique) (F. 232°).

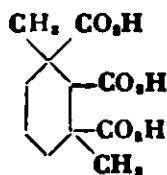
L'acide abiétique conduit à un mélange assez facile à séparer : d'acide benzène tricarbonique 1.2.4 et d'un acide $C_{11}H_{14}O_6$ dont j'ai reconnu l'identité avec un produit obtenu par Ruzicka (*Helv.*, 1925, 8, 640). Il est donc vraisemblable que l'acide abiétique s'oxyde partiellement en acide déhydroabiétique sous l'action de l'acide nitrique, ceci est à rapprocher du fait que l'oxydation de l'acide abiétique par l'anhydride sélénieux conduit à l'acide déhydroabiétique; de toute façon, l'oxydation nitrique n'est pas très probante; il est nécessaire de recourir à l'oxydation permanganique.

2° *Oxydation permanganique.* — Pour pouvoir opérer commodément, je me suis borné à l'oxydation par le permanganate concentré à la température ordinaire, je précipite les produits formés, et je termine à l'acide nitrique (en présence d'oxyde de vanadium).

300 g d'acide déhydroabiétique donnent 15 g d'acide benzène tricarbonique 1.2.4, 300 g d'acide abiétique donnent 10 g de l'acide $C_{11}H_{14}O_6$, mais pas trace d'acide benzène tricarbonique.

Ceci montre que l'acide déhydroabiétique possède un noyau aromatique.

Au cours de ces recherches, j'ai mis au point une méthode de préparation de l'acide de Ruzicka à l'état de pureté, alors que lui-même ne l'obtenait que mélangé à l'homologue supérieur. J'ai reconnu, d'ailleurs qu'on l'obtenait en soumettant à l'oxydation nitrique le produit d'addition de l'acide lévopimarique et de divers phylodienés, en particulier l'anhydride maléique, et la benzoquinone. Ruzicka a proposé pour cet acide la formule :



qui présente quelques incertitudes, et au sujet de laquelle je poursuis mes recherches.

Conclusion.

J'ai mis au point une méthode de préparation très simple, industrielle même, de l'acide déhydroabiétique, dont j'ai établi la nature partiellement aromatique; ce produit qui donne facilement un dérivé sulfoné cristallisé semble susceptible de nombreuses applications. J'ai également mis au point une méthode commode de préparation de l'acide de Ruzicka dont la constitution, incomplètement connue, est si importante pour établir la structure des acides résiniques.

N° 106. — Etude de l'adsorption de l'iode sur la cellulose par une méthode d'ascension capillaire;

par M. Augustin BOUTARIC et M^{lle} Simone FABRY (1.6.42).

L'iode se fixe sur la cellulose en donnant une coloration bleue qui est habituellement regardée comme traduisant la formation d'un composé d'adsorption. Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de cette fixation en utilisant la méthode

d'ascension capillaire dont le principe a été indiqué dans un mémoire antérieur (1).

Réalisation des expériences. — Comme corps adsorbant, nous avons utilisé du papier à filtrer exempt de cendres (marque Durieux, n° 111) qu'on peut regarder comme constitué par de la cellulose pure. Si, dans une solution aqueuse d'iode en présence de IK, on fait plonger par sa partie inférieure une bande de papier à filtrer maintenue verticalement, on constate: 1° une ascension rapide du solvant incolore; 2° une ascension plus lente de l'iode se traduisant par une coloration bleue dont la limite supérieure est suffisamment nette pour être repérée avec précision. A intervalles de temps réguliers, on mesurait: 1° la hauteur H atteinte par le milieu solvant; 2° la hauteur h atteinte par l'iode. Les valeurs du quotient $\frac{h}{H}$ sont sensiblement constantes ou diminuent lentement en fonction du temps.

Des valeurs obtenues aux divers instants, il est aisé de déduire la valeur limite $\left(\frac{h}{H}\right)_\infty$ relative à l'origine des temps. La loi de variation de $\left(\frac{h}{H}\right)_\infty$ en fonction de la concentration en iode est liée à la loi de fixation de l'iode sur la cellulose. Si cette fixation obéit à la formule d'adsorption de Freundlich, on devra avoir:

$$(1) \quad \left(\frac{h}{H}\right)_\infty = Kc^n$$

L'exposant n étant lié à l'exposant p qui intervient dans la formule de Freundlich par la relation:

$$p = 1 - n$$

En portant en abscisses les valeurs de $\log c$ et en ordonnées celles de $\log \left(\frac{h}{H}\right)_\infty$, les points obtenus devront se placer sur une droite dont le coefficient angulaire permettra de calculer l'exposant p de la formule de Freundlich. Si la fixation est régie par la loi d'adsorption de Langmuir-Perrin, on devra avoir:

$$(1 \text{ bis}) \quad \left(\frac{h}{H}\right)_\infty = B(1 + kc)$$

le coefficient k traduisant une sorte d'affinité entre les molécules actives de l'adsorbant et les molécules du corps soumis à l'adsorption. Dans ce cas $\left(\frac{h}{H}\right)_\infty$ devra varier linéairement en fonction de c , le rapport entre le coefficient angulaire de la droite ainsi tracée et son ordonnée à l'origine étant proportionnel au coefficient k qui mesure l'affinité de l'adsorbant pour le corps adsorbé.

Les expériences relatives à l'ascension capillaire des solutions d'iode à travers les bandes de papier à filtrer ont été exécutées à des températures qui étaient rigoureusement constantes pendant la durée d'une mesure et dans des atmosphères saturées de vapeur d'eau, suivant la technique précisée par l'un de nous (2) en vue d'obtenir des résultats comparables.

Influence des teneurs en IK et en alcool. — Plusieurs séries d'expériences ont été faites pour des solutions d'iode de différentes concentrations c dans des milieux solvants ayant des teneurs en IK et en alcool différentes. Pour des teneurs en alcool absolu de 0-10-20 et 30 0/0 en volume, on a envisagé des concentrations en IK de 0,3-0,4-0,5-0,75-1 et 2 g pour 100 cm³. Les tableaux I donnent les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_\infty$ relatives aux différentes concentrations c en iode en mg pour 100 cm³ pour les concentrations en IK sus-mentionnées.

TABLEAU I.

Valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_\infty$ (θ : 9°,5).

1° Mélanges sans alcool.

mg c/0	$s = 0,3$	$s = 0,4$	$s = 0,5$	$s = 0,75$	$s = 1$	$s = 2$
4,5	0,180	0,170	0,165	0,165	0,150	0,145
9,0	0,230	0,210	0,205	0,200	0,200	0,150
22,5	0,340	0,315	0,305	0,285	0,250	0,175
45,0	0,435	0,420	0,365	0,340	0,305	0,195

(1) A. BOUTARIC et S. FABRY, *Bull. de la Soc. de Chimie biologique*, janvier-février 1942, 24, 108.

(2) A. BOUTARIC, *Bulletin de la Société de Chimie biologique*, novembre 1935, 17, n° 11.

2° Mélanges renfermant 10 0/0 d'alcool.

c	s = 0,3	s = 0,4	s = 0,5	s = 0,75	s = 1	s = 2
4,5	0,158	0,155	0,135	0,083	0,083	0,080
9,0	0,185	0,167	0,165	0,125	0,122	0,125
22,5	0,200	0,350	0,215	0,185	0,155	0,150
45,0	0,270	0,410	0,805	0,255	0,240	0,180

3° Mélanges renfermant 20 0/0 d'alcool.

c	s = 0,3	s = 0,4	s = 0,5	s = 0,75	s = 1	s = 2
4,5	0,145	0,140	0,130	0,125	0,120	0,125
9,0	0,190	0,185	0,170	0,150	0,150	0,150
22,5	0,300	0,280	0,215	0,200	0,190	0,210
45,0	0,350	0,322	0,295	0,283	0,245	0,230

4° Mélanges renfermant 30 0/0 d'alcool.

c	s = 0,3	s = 0,4	s = 0,5	s = 0,75	s = 1	s = 2
4,5	0,360	0,330	0,305	0,875	0,258	0,250
9	0,440	0,364	0,355	0,300	0,300	0,280
22,5	0,600	0,450	0,400	0,450	0,380	0,370
45	0,630	0,600	0,560	0,480	0,460	0,430

Dans tous les cas, si l'on représente $\log \left(\frac{h}{H} \right)$ en fonction de $\log c$, les points se placent très sensiblement sur des droites, ce qui montre que l'adsorption de l'iode par la cellulose obéit approximativement à la relation de Freundlich.

$$(2) \quad y = A c^p$$

Le tableau II donne les valeurs de l'exposant p en fonction des teneurs s en IK pour divers pourcentages d'alcool.

TABLEAU II.

Valeurs de l'exposant p pour s divers milieux solvants.

s	0 0/0 alcool	10 0/0	20 0/0	30 0/0
0,3	0,49	0,54	0,58	0,74
0,4	0,52	0,57	0,64	0,75
0,5	0,60	0,64	0,66	0,80
0,75	0,64	0,69	0,70	0,85
1	0,70	0,75	0,71	0,89
2	0,79	0,80	0,85	0,92

Un accroissement de la teneur du milieu solvant en alcool ou en IK entraîne une augmentation du coefficient p de la formule de Freundlich, c'est-à-dire un affaiblissement de l'intensité du processus d'adsorption qui se rapproche de plus en plus d'une simple dissolution (correspondant à $p = 1$). On peut rattacher ce résultat au fait qu'un accroissement de la teneur en IK ou en alcool accroît les propriétés dissolvantes du milieu liquide pour l'iode, c'est-à-dire l'affinité de ce milieu liquide pour le corps dissous, d'où résulterait une diminution de l'affinité de la cellulose pour l'iode. Pour préciser le phénomène d'adsorption représenté par la loi de Freundlich, il est intéressant de connaître le coefficient A qui est proportionnel à l'inverse du coefficient K de la formule (1). Sur le graphique représentant $\log \left(\frac{h}{H} \right)$ en fonction de $\log c$, nous avons relevé les ordonnées à l'origine afin d'obtenir $\log K$ d'où nous avons déduit des valeurs proportionnelles à A . Ce sont ces valeurs qui sont mentionnées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Valeurs de A pour les divers mélanges.

s	0 0/0 alcool	10 0/0	20 0/0	30 0/0
0,3	0,43	0,58	0,90	1,05
0,4	0,59	0,69	1,11	1,10
0,5	0,88	1,18	1,25	1,20
0,75	1,06	1,21	1,53	1,50
1	1,48	1,75	1,60	1,65
2	1,53	1,80	1,90	1,95

On voit que les valeurs de A qui, dans la formule de Freundlich, représentent

la concentration d'adsorption pour une concentration de l'iode dans le milieu solvant égale à l'unité augmente avec la teneur de ce milieu solvant en alcool et en IK. En réalité, l'interprétation du phénomène est compliquée par le fait que l'on ne connaît pas la concentration du constituant de la solution qui est susceptible de se fixer sur la cellulose et que cette concentration doit dépendre de la teneur du milieu solvant en alcool et en IK. On admet en effet qu'en présence des ions I^- apportés par IK, les molécules d'iode I^0 donnent naissance à des ions I^- suivant la réaction réversible :



Quand la teneur en IK, et, par suite, en I^- , augmente, la concentration des groupements I^{2-} susceptibles de se fixer par adsorption augmente également. Désignant par c la concentration en iode et par s celle en ions I^- , c'est-à-dire de IK, l'application de la loi d'action des masses à la réaction (3) permet de calculer la concentration x des ions I^{2-} formés; si l'on néglige les variations de s , on a :

$$\frac{x}{s(c-x)} = Q$$

Q désignant la constante d'équilibre relative à la réaction (3), on en tire :

$$(4) \quad x = \frac{Q s c}{1 + Q s}$$

Le rapport $\frac{x}{c}$ entre la concentration des groupements I^{2-} susceptibles d'être adsorbés et la concentration des molécules I^0 introduites croît avec la teneur en IK, mais demeure constant pour une valeur donnée de s . Autrement dit, pour les milieux solvants ayant une teneur donnée en IK, la concentration x du constituant iodé qui se fixe sur la cellulose est proportionnelle à la concentration c de l'iode introduite dans la solution, ce qui explique que la loi de Freundlich puisse représenter le phénomène d'adsorption. L'accroissement de la valeur de A avec la teneur du milieu solvant en IK pourrait tenir à ce que la concentration x du produit susceptible de se fixer croît elle-même avec cette teneur (1).

Influence d'une addition d'acétone et d'acide acétique. — Afin d'étudier l'influence que l'acétone et l'acide acétique exercent sur la fixation de l'iode par la cellulose, nous avons utilisé des milieux solvants obtenus en ajoutant à 15 cm³ d'une solution de IK à 2 0/0 :

15 cm³ d'eau (A); 15 cm³ d'acétone ou d'acide acétique à 20 0/0 (B); 15 cm³ d'acétone ou d'acide acétique à 60 0/0 (C); 15 cm³ d'acétone ou d'acide acétique purs (D).

Le tableau IV donne les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour les différents mélanges étudiés.

TABLEAU IV.

Valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ en présence d'acétone et d'acide acétique.

c mg 0/0	Acétone				Acide acétique			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(B)	(C)	(D)
9	0,170	0,185	0,255	0,280	0,170	0,175	0,295	0,380
22,5	0,220	0,248	0,290	0,335	0,220	0,245	0,345	0,400
36	0,300	0,262	0,820	0,350	0,300	0,325	0,365	0,450
45	0,350	0,295	0,330	0,375	0,350	0,360	0,380	0,465

Les points représentant les valeurs de $\log \left(\frac{h}{H}\right)_0$ en fonction de $\log c$ se disposent sur des droites. Le tableau V donne les valeurs de p pour les différents mélanges.

(1) A représente la concentration d'adsorption pour une concentration en iode égale à l'unité qui correspond à une concentration x en I^{2-} fournie par la relation (4). Si l'adsorption obéissait à la loi de Langmuir, $\frac{1}{A}$ devrait être fonction linéaire de $\frac{1}{x}$ et comme $\frac{1}{x}$ est fonction linéaire de $\frac{1}{s}$, $\frac{1}{A}$ devrait être fonction linéaire de $\frac{1}{s}$. Effectivement, si $\frac{1}{A}$ représente les valeurs de $\frac{1}{A}$ en fonction des valeurs de $\frac{1}{s}$, les points se disposent très sensiblement sur des droites pour les diverses teneurs en alcool, sauf pour le point qui correspond à la plus faible concentration en IK pour laquelle, dans l'équation (4), on a : plus le droit de négliger x par rapport à s .

TABLEAU V.

Valeurs de p pour des solutions renfermant de l'acétone ou de l'acide acétique.

Mélanges	Acétone	Acide acétique
A	0,65	0,65
B	0,71	0,68
C	0,88	0,82
D	0,88	0,88

La présence d'acétone ou d'acide acétique entraîne une augmentation du coefficient p de la formule de Freundlich.

Influence d'une addition de soude ou d'acide chlorhydrique. — Afin d'étudier l'influence d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique sur la fixation de l'iode par la cellulose, nous avons ajouté à : 15 cm³ de solution d'iode de concentration c dans IK à 20/0 : 15 cm³ d'eau (A); 15 cm³ ClH $\frac{N}{40}$ (B); 15 cm³ ClH $\frac{N}{10}$ (C); 15 cm³ ClH $\frac{N}{2}$ (D).

Des mélanges semblables ont été obtenus en remplaçant l'acide chlorhydrique par la soude, mais, il a été impossible de mettre en jeu d'aussi fortes concentrations en soude, celle-ci provoquant, à partir de la concentration $\frac{N}{40}$, la décoloration du mélange.

Les mesures ont porté sur des mélanges A₁ contenant 0 cm³ de OHNa; B₁ contenant 15 cm³ de OHNa $\frac{N}{100}$; C₁ contenant 15 cm³ de OHNa $\frac{N}{50}$; D₁ contenant 15 cm³ de OHNa $\frac{N}{40}$.

Le tableau VI donne les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)$, pour les différents mélanges en fonction de la concentration c en iode.

TABLEAU VI.

Valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)$, en présence de ClH et OHNa $t = 3^{\circ},9$

mg $\frac{c}{0/0}$	ClH				OHNa			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(A ₁)	(B ₁)	(C ₁)	(D ₁)
9	0,170	0,201	0,210	0,305	0,170	0,195	0,255	0,398
22,5	0,220	0,268	0,282	0,388	0,210	0,238	0,306	0,458
36	0,300	0,325	0,335	0,443	0,340	0,352	0,362	0,485
45	0,350	0,363	0,385	0,532	0,350	0,383	0,406	0,502

Les points représentant $\log \left(\frac{h}{H}\right)$, en fonction de $\log c$ se disposent sensiblement sur des droites. Le tableau VII donne les valeurs de p pour les mélanges contenant de la soude et de l'acide chlorhydrique.

TABLEAU VII.

Valeurs de p pour des solutions renfermant ClH ou OHNa.

	(A)	(B)	(C)	(D)	(A ₁)	(B ₁)	(C ₁)	(D ₁)
p	0,63	0,76	0,88	0,91	0,63	0,75	0,88	0,96

Un accroissement de la teneur en ClH ou en OHNa se traduit par une augmentation de l'exposant p .

Remarque. — Si, dans tous les cas examinés précédemment, on représente $\left(\frac{h}{H}\right)$, en fonction de c , on constate que les points se placent sur des courbes qui se rapprochent de plus en plus de droites à mesure que croît la concentration en IK du milieu solvant, en sorte que le phénomène d'adsorption, tout au moins pour les fortes teneurs en IK, peut être considéré comme obéissant approximativement à la formule de Langmuir. Si l'on calcule le coefficient k intervenant dans la relation (1 bis) on constate que les valeurs de k vont en diminuant à mesure que croît dans le milieu solvant la teneur de IK, de l'alcool, de l'acétone, de l'acide acétique, de

l'acide chlorhydrique ou de la soude. Il en résulte qu'un accroissement de la teneur en ces diverses additions entraîne une diminution de l'affinité de la cellulose pour l'iode de la solution ou tout au moins pour le constituant iodé qui se fixe sur la cellulose.

Conclusion.

Les mesures d'ascension capillaire de solutions très étendues d'iode à travers des bandes de papier à filtrer permettent d'étudier le processus de l'adsorption de l'iode par la cellulose. Elles révèlent que ce processus obéit très approximativement à la loi de Freundlich, la valeur de l'exposant p qui traduit l'écart du phénomène d'adsorption par rapport à une simple dissolution allant en augmentant à mesure que le milieu solvant est enrichi en IK, alcool, acétone, acide acétique, acide chlorhydrique ou soude, additions qui, d'ailleurs, doivent modifier la nature et la concentration du constituant sous lequel l'iode se trouve dans la solution.

Faculté des Sciences de Dijon.
Laboratoire de Chimie-Physique.

N° 107. — Sur l'électrolyse de l'azohydrate de sodium; par MM. P. JOLIBOIS et J. CLÉRIN (22.5.42).

Les propriétés électrochimiques des solutions de N_2Na ont déjà fait l'objet de quelques travaux. Briner et Winkler (1) ont montré que ce sel conduisait le courant, ont mesuré la résistivité de ses solutions et ont calculé le nombre de transport de l'azote. Précédemment, Turrentine (2) avait fait remarquer que la loi de Faraday ne s'appliquait pas à cette électrolyse lorsque l'anode était constituée de Mg, Al, Zn, Cd, en particulier et qu'un déficit considérable de l'azote dégagé résultait de l'emploi de ce genre particulier d'électrodes.

Nous avons repris l'étude de cette électrolyse dans le but d'examiner comment on pouvait interpréter un dégagement d'azote au moyen de la théorie (3) donnée par l'un de nous, théorie dans laquelle la décomposition de l'eau joue, par son dégagement d'hydrogène et d'oxygène, un rôle prépondérant.

Tout d'abord, nous avons constaté que l'électrolyse dans un voltamètre du type ordinaire à fil de platine donne lieu à un dégagement gazeux conforme à la loi de Faraday, aux erreurs d'expérience près. Quel que soit la densité de courant, une solution N/5 d'azohydrate de sodium soumise à un courant continu se décompose en donnant des dégagements gazeux d'hydrogène à la cathode et d'azote à l'anode, qui sont sensiblement dans le rapport de 1 à 3.

Ce résultat est facile à interpréter par la théorie classique de l'électrolyse. Les ions N_2 sont déchargés à l'anode et les ions Na à la cathode. Ces derniers par réaction secondaire sur l'eau donnent naissance à un dégagement d'hydrogène qui est le tiers en volume du dégagement d'azote.

La théorie nouvelle faisant intervenir le dissolvant permet, par un autre raisonnement, de parvenir au même résultat. D'après celle-ci, le phénomène élémentaire est le suivant à chacune des électrodes : à la cathode un dégagement d'hydrogène et une mise en liberté de soude caustique; à l'anode, un dégagement d'oxygène et une mise en liberté d'acide azohydrique. Cette dernière réaction ne peut être aperçue sous cette forme lors d'une expérience à cause du pouvoir réducteur de l'acide azohydrique. L'oxygène naissant obtenu par électrolyse oxyde l'acide azohydrique en donnant de l'azote et il se trouve que, dans les conditions expérimentales auxquelles nous avons rapporté le phénomène, cette oxydation est quantitative, ce qui explique la vérification de la loi de Faraday sur le rapport H_2/N_2 . Si cette façon de voir est adoptée, on pouvait penser qu'en introduisant dans le liquide un réducteur énergétique insensible au courant électrique le rendement en azote serait changé dans le cas où la théorie nouvelle est applicable; dans le cas contraire ce réducteur ne devrait jouer vis-à-vis de l'ion azote, de l'azote atomique ou de l'azote moléculaire qu'un rôle indifférent. Nous avons choisi parmi les réducteurs, des révélateurs photographiques non conducteurs de l'électricité en solution aqueuse. Le résorcinol et l'hydroquinone nous ont paru convenir tout spécialement à cause de leurs faibles constantes de dissociation qui sont respectivement de $3,6 \cdot 10^{-12}$ et $0,57 \cdot 10^{-10}$ en solution N/200 à 18° alors que dans les mêmes conditions celle de l'acide azohydrique est $2,6 \cdot 10^{-4}$ (nombres extraits des Landolt tabellen). C'est dire que pratiquement tout le courant est transporté par le sel de sodium de l'acide azohydrique et que la solution phénolique est inerte électriquement. Or, l'expérience montre que dans ces conditions le dégagement d'azote est devenu environ la moitié de celui de l'hydrogène au lieu d'être le triple. Le tableau ci-dessous rend compte de nos essais.

(1) BRINER et WINKLER, *J. Chim. phys.*, 1922, 20, 211. — (2) TURRENTINE, *J. Am. Soc.*, 1911, 33, 803. — (3) JOLIBOIS, *Helvetica Chim. Acta*, 1940, XXIII, 465.

Réducteur	Concentration en N ₂ Na	Courant en milliamp.	Densité de courant en milliampères par millim. carré	Vol. N ₂ cm ³	Vol. H ₂ cm ³	Rapport
0.....	N/5	40	33	19,5	6,5	3,0
	N/5	60	50	15,8	5,3	2,9
	N/5	7	5,8	19,2	6,5	2,9
Résorcinol....	N/5	100	83	12,5	17	0,73
5 0/0	N/5	45	37	7,7	10,5	0,73
	N/5	4	3,3	6,5	7,2	0,90
Hydroquinone.	N/5	45	37	8,2	17	0,48
5 0/0	N/5	4	3,3	1,5	2,7	0,55
	N/5	4	3,3	1,5	2,7	0,55

Ces nombres montrent que la présence des réducteurs, bien qu'ils n'aient sur les conditions électriques du transport de courant qu'une influence négligeable, modifie du tout au tout le rapport N₂/H₂.

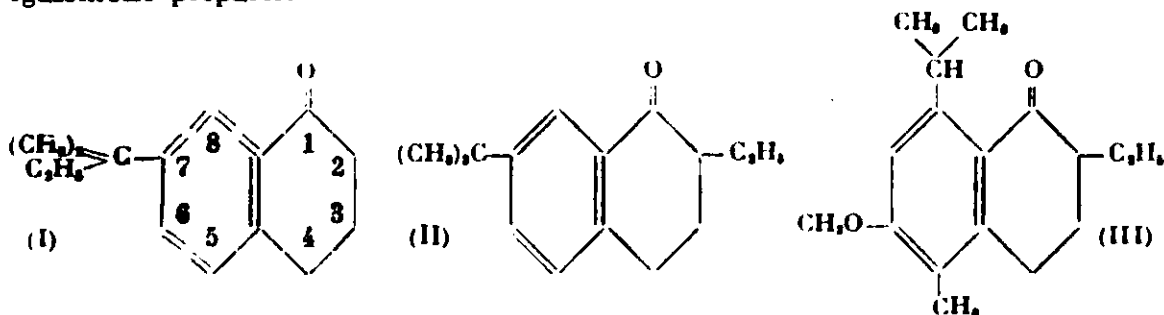
Dans le cas de l'hydroquinone, il apparaît à l'anode des cristaux de quinhydrone moins solubles que l'hydroquinone, ce qui montre bien que le rôle de l'anode a été d'oxyder. Dans ces conditions, on ne saurait expliquer par la théorie classique une diminution du taux d'azote par la présence d'un réducteur sans addition d'hypothèses compliquées. De plus, il faudrait admettre, ce qui est absurde, que l'azote naissant a un pouvoir oxydant. Au contraire, la théorie nouvelle de l'électrolyse permet d'expliquer les phénomènes en admettant que l'azote se dégage par oxydation de l'acide azothydrique au moyen de l'oxygène naissant emprunté à l'eau, tous deux étant mis en liberté par la loi de Faraday dans les proportions N₂/H₂ : 0,5 O. Dans le cas du sel pur, la réaction mutuelle de ces deux corps est quantitative; en présence du réducteur une partie de l'oxygène actif est absorbée par ce dernier et il reste une portion de l'acide azothydrique non oxydé, d'où un dégagement d'azote déficitaire par rapport au nombre de coulombs débités par l'électrolyse.

N° 108. — Odeur et constitution chimique dans la série des α -tétralones substituées (H° mémoire);
par Paul CAGNIANT et BUU-HOI (15.5.42).

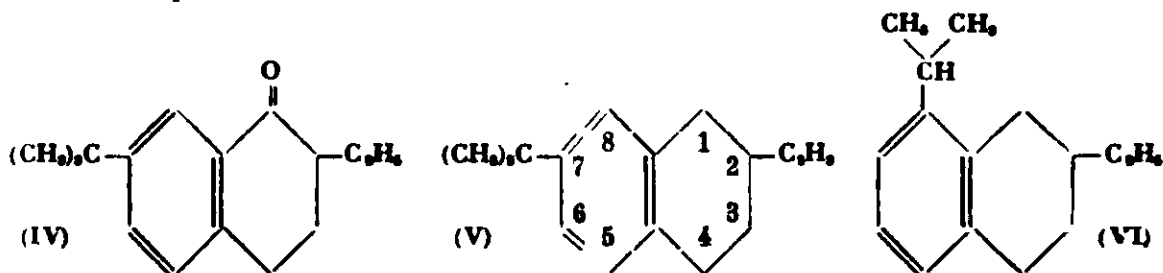
On décrit la synthèse et les propriétés de nouvelles α -tétralones substituées, ainsi que de quelques tétralines qui en dérivent. Les relations entre l'odeur d'une part, la constitution chimique et le poids moléculaire d'autre part, sont discutées.

Dans le précédent mémoire (1) nous avons montré que les α -tétralones peuvent présenter des odeurs intéressantes à condition de posséder des radicaux ramifiés convenables dans leur noyau benzénique. C'est ainsi par exemple que la 5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1-tétralone, la 7-tertiobutyl-1-tétralone et la 8-tertiobutyl-5-méthyl-1-tétralone (2) présentent un caractère commun: vaporisées sur une plaque chauffante, elles dégagent l'odeur suave que répandent en brûlant certains bois de santal employés en Extrême-Orient comme produits odoriférants.

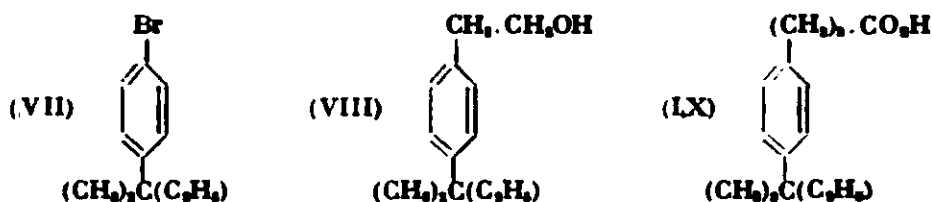
Dans le but de rechercher l'influence que présente la substitution d'un radical tertioamyle-C(C₂H₅)(CH₃), au radical tertibutyle sur l'odeur dans cette série, nous avons synthétisé la 7-tertioamyl-1-tétralone (I), isomère de la 8-tertiobutyl-5-méthyl-1-tétralone déjà décrite. Cette cétone, vaporisée, dégage sensiblement la même odeur que son isomère, quoique moins prononcée et sans bouquet musqué. En vue d'étudier aussi l'influence des substitutions en noyau hydroaromatique, nous avons préparé en outre, la 2-éthyl-7-tertiobutyl-1-tétralone (II) et la 2-éthyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1-tétralone (III). Ces 2 cétones ne possèdent plus le parfum caractéristique de la famille: l'introduction d'un radical éthyle, en alourdissant la molécule, fait disparaître l'odeur intéressante. Le même phénomène se passe pour la 7-tertiobutyl-2-phényl-1-tétralone (IV) que nous avons pu également préparer.



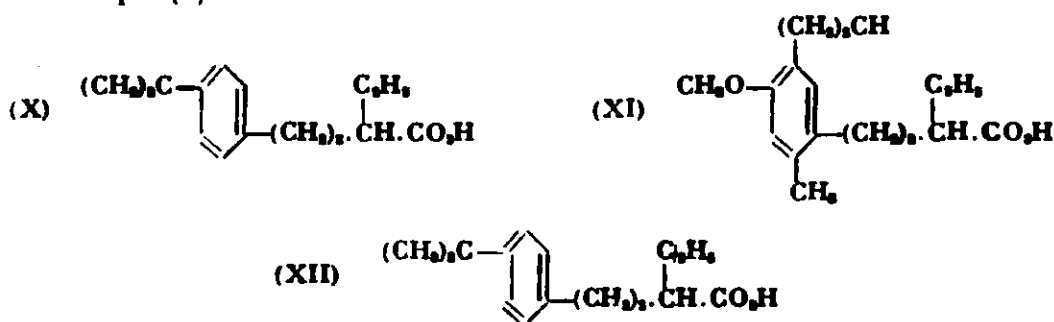
Les cétones (II) et (III) ont pu être converties en les tétralines substituées correspondantes (V) et (VI), qui, elles aussi, sont liquides et dépourvues d'odeur caractéristique.



En ce qui concerne la synthèse de (I), nous sommes partis du *p*-bromo-tertioamylbenzène (VII). Nous avons préparé ce corps, non par action du brome sur le tertioamylbenzène, mais plus directement selon la méthode de Gleditsch (3), en faisant agir le chlorure d'isoamyle sur le bromobenzène en présence d' AlCl_3 , quoique cette réaction donne elle-même de mauvais rendements. Le magnésien de (VII) qui se fait assez difficilement, réagit sur l'oxyde d'éthylène en donnant l'alcool



p-tertioamyl-phényléthylque (VIII) d'odeur agréable. Cet alcool est transformé en bromure par PBr_3 , et le dérivé bromé soumis à une synthèse malonique habituelle, donne finalement l'acide *p*-tertioamyl- γ -phénylbutyrique (IX). La cyclisation du chlorure de cet acide se fait selon la méthode habituelle, employée en série tertiobutylique (milieu benzénique, fort refroidissement pour éviter les coupures de radical). Quant aux cétones (II) et (III), elles sont obtenues en condensant les bromures de *p*-tertiobutyl-phényléthyle et de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phényléthyle (déjà décrits dans le premier mémoire) avec l'éthylmalonate d'éthyle et cyclisation des acides γ -phénylbutyriques substitués (X) et (XI) ainsi obtenus. La cétone (IV) se prépare par cyclisation de l'acide γ -(*p*-tertiobutyl-phényl)- α -phénylbutyrique (XII) obtenu à partir du phényl-*p*-tertiobutyl-phényléthylmalonate d'éthyle (décrit dans le premier mémoire) et que nous n'avions pu encore saponifier. Les savons alcalins de l'acide (XII) sont en effet fort peu solubles dans l'eau, en raison de la présence du noyau phényle en α (phénomène général, voir par exemple (4)).



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

P. bromo-tertioamylbenzène (VII). — A 300 g de bromobenzène contenant 8 g de Cl_2Al en poudre, on ajoute goutte à goutte 40 g de chlorure d'isoamyle, et on laisse reposer pendant 48 heures. On décompose ensuite et traite comme d'ordinaire. On distille le produit à la pression atmosphérique ($E = 246^\circ\text{--}248^\circ$) puis le rectifie sous vide ($E_{11} = 118^\circ\text{--}120^\circ$). Gleditsch n'indique pas de rendement; le nôtre est d'environ 50 g.

Alcool p-tertioamyl-phényléthylque $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (VIII). — On fait un magnésien avec 40 g de (VII) pur, 4,2 g de Mg et 200 cm^3 d'éther anhydre. Le magnésium ne disparaît complètement qu'après un chauffage de 2 heures au reflux. Après refroidissement à 0° , on ajoute goutte à goutte 15 g d'oxyde d'éthylène et laisse une nuit au repos. On chasse l'éther pendant 3 heures jusqu'à 70° , puis décompose par la glace chlorhydrique. A la distillation, on obtient 20 g d'un liquide incolore

$E_{25} = 160^{\circ}\text{--}170^{\circ}$, d'odeur analogue à celle de l'alcool *p*-tertiobutyl-phényléthylique. La phényluréthane est un solide huileux, qui n'a pu être recristallisé.

Analyse: C 81,17 0/0 H 10,71 0/0 calculé pour $C_{15}H_{20}O$: C 81,25 0/0 H 10,41 0/0

Bromure de *p*-tertioamyl-phényléthyle $C_{15}H_{21}Br$. — 19 g d'alcool (VIII) dissous dans 30 cm³ de chloroforme, sont traités par 9 g de PBr_3 . On chauffe 2 heures à 60° et traite comme d'ordinaire. On obtient 12 g d'un liquide incolore, passant mal à la distillation, $E_{25} = 145^{\circ}\text{--}150^{\circ}$.

Analyse: Br 31,5 0/0 calculé pour $C_{15}H_{21}Br$: Br 31,37 0/0

***p*-tertioamyl-phényléthyl-malonate d'éthyle $C_{20}H_{30}O_4$.** — 12 g du bromure précédent sont condensés avec 10 g de malonate d'éthyle sodé par 1,15 g de Na dans 20 g d'alcool. On chauffe 15 heures au reflux. On obtient après le traitement habituel 10 g de liquide visqueux, incolore $E_{25} = 215^{\circ}\text{--}220^{\circ}$.

Analyse: C 71,65 0/0 H 9,18 0/0 calculé pour $C_{20}H_{30}O_4$: C 71,85 0/0 H 8,98 0/0

Acide *p*-tertioamyl- γ -phénylbutyrique $C_{18}H_{26}O_2$ (IX). — On saponifie le malonate précédent par 5 g de HOK dans 50 cm³ d'alcool et ébullition pendant 4 heures. L'acide malonique n'a pas été isolé et a été facilement décarboxylé. On obtient 4 g de liquide $E_{25} = 205^{\circ}\text{--}208^{\circ}$ n'ayant pas pu être obtenu cristallisé.

P.M. trouvé 232 calculé pour $C_{18}H_{26}O_2$: 234

7-tertioamyl-1-tétralone $C_{18}H_{26}O$ (I). — Le chlorure de l'acide (IX) est préparé par action de $SOCl_2$ en milieu chloroformique, avec chauffage à reflux pendant une heure. On chasse le solvant sous vide et dissout le chlorure d'acide brut dans 50 cm³ de benzène déthiophéné. En refroidissant à 0° , on ajoute 5 g de Cl_3Al en poudre, laisse reposer 24 heures à la température ordinaire, décompose par la glace chlorhydrique, reprend par le benzène, lave soigneusement la solution benzénique avec $HONa$ à 5 %, puis à l'eau, sèche et chasse le solvant sous vide. La cétone obtenue est un liquide incolore, très visqueux, $E_{25} = 185^{\circ}\text{--}187^{\circ}$.

Analyse: C 83,43 0/0 H 9,54 0/0 calculé pour $C_{18}H_{26}O$: C 83,33 0/0 H 9,26 0/0

Elle donne très facilement à froid, en milieu hydroalcoolique une semicarbazone cristallisant de l'alcool en fines aiguilles brillantes F. 192° .

Analyse: N 15,28 0/0 calculé pour $C_{18}H_{26}ON_2$: N 15,38 0/0

***p*-tertiobutylphényléthyl-éthyl-malonate d'éthyle $C_{22}H_{34}O_4$.** — 14 g d'éthylmalonate d'éthyle sont ajoutés à 1,7 g de Na pulvérisé dans 100 cm³ de toluène. On chauffe jusqu'à disparition de tout le sodium; on ajoute ensuite 18 g de bromure de *p*-tertiobutyl-phényléthyle et chauffe 24 heures au reflux, puis traite comme d'habitude. On obtient 15 g d'un liquide très visqueux $E_{25} = 219^{\circ}\text{--}222^{\circ}$.

Analyse: C 72,37 0/0 H 10,27 0/0 calculé pour $C_{22}H_{34}O_4$: C 72,41 0/0 H 9,2 0/0

Acide *p*-tertiobutyl- γ -phényl- α -éthyl-butyrique $C_{18}H_{26}O_2$ (XII). — On saponifie le malonate précédent par 6 g de KOH dissous dans 70 cm³ d'alcool en chauffant 2 heures au reflux. On n'isole pas l'acide malonique, qui est décarboxylé par la chaleur. L'acide (X) se présente sous forme d'une huile $E_{25} = 205^{\circ}\text{--}210^{\circ}$ (rendement 8 g).

P.M. trouvé 252 calculé pour $C_{18}H_{26}O_2$: 248

A partir de cet acide, on obtient par la technique habituelle 6 g de chlorure d'acide $C_{18}H_{26}OCl$ sous forme d'un liquide $E_{25} = 180^{\circ}\text{--}182^{\circ}$ donnant facilement une amide $C_{18}H_{26}ON$ cristallisant de l'alcool dilué en grosses aiguilles prismatiques F. $100^{\circ}\text{--}101^{\circ}$.

Analyse: N 5,9 0/0 calculé pour $C_{18}H_{26}ON$: N 5,7 0/0

2-éthyl-7-tertiobutyl-1-tétralone $C_{18}H_{26}O$ (II). — La cyclisation se fait avec de bons rendements. On obtient 5 g environ de cétone $E_{25} = 170^{\circ}\text{--}180^{\circ}$, restant liquide, et ne fournissant pas de semicarbazone à froid, même au bout de 3 semaines.

Analyse: C 83,70 0/0 H 9,32 0/0 calculé pour $C_{18}H_{26}O$: C 83,48 0/0 H 9,56 0/0

2-éthyl-7-tertiobutyl-1.2.3.4-tétrahydronaphtholène $C_{18}H_{26}$ (V). — 12 g de Zn amalgamé, 15 cm³ de méthanol, 15 cm³ de benzène et 3 g de la cétone (II) sont chauffés à reflux avec 15 cm³ de ClH concentré pendant 3 jours. On verse dans l'eau, reprend par du benzène et épuise plusieurs fois le zinc restant avec du benzène. La solution benzénique est lavée à HCl dilué puis 3 fois à l'eau, et on sèche sur la Cl_2Ca , chasse le solvant et distille. Le carbure obtenu (2 g) est un liquide incolore, assez mobile, $E_{25} = 155^{\circ}\text{--}160^{\circ}$.

Analyse: C 88,4 0/0 H 11,17 0/0 calculé pour $C_{18}H_{26}$: 88,89 0/0 H 11,11 0/0

2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropylphényléthyl-éthylmalonate d'éthyle $C_{22}H_{30}O_4$. — La condensation malonique se fait comme précédemment. A partir de 20 g de bromure de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropylphényléthyle, on obtient 17 g d'un liquide très visqueux, $E_{1,1} = 230^{\circ}$ -235°.

Analyse: C 69,57 0/0 H 9,12 0/0 calculé pour $C_{22}H_{30}O_4$: C 69,84 0/0 H 8,99 0/0

Acide 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl- γ -phényl- α -éthylbutyrique $C_{17}H_{22}O_4$ (XI). — Le malonate précédent est saponifié par HOK alcoolique, et, après une facile décarboxylation, on obtient à la distillation l'acide butyrique disubstitué sous forme d'un liquide $E_{1,1} = 225^{\circ}$ -230° ne cristallisant pas (rendement: 9 g).

P.M. trouvé 268 calculé pour $C_{17}H_{22}O_4$: 278

Cet acide donne un chlorure $C_{17}H_{21}O_4Cl$ (avec des rendements quantitatifs sous forme d'un liquide incolore $E_{1,1} = 171^{\circ}$ -174°, lequel fournit avec l'ammoniaque concentrée une amide $C_{17}H_{21}O_4N$ cristallisant de l'alcool dilué en touffes cristallines fondant vers 102° avec ramollissement préalable.

Analyse: N 5,4 0/0 calculé pour $C_{17}H_{21}O_4N$: N 5,05 0/0

2-éthyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1-tétralone $C_{17}H_{22}O_4$ (III). — La cyclisation du chlorure d'acide se fait comme précédemment. La cétone est un liquide $E_{1,1} = 192^{\circ}$ -195°, très visqueux, ne cristallisant pas et ne donnant pas de semicarbazone à froid.

Analyse: C 77,92 0/0 H 9,63 0/0 calculé pour $C_{17}H_{22}O_4$: C 78,46 0/0 H 9,23 0/0

2-éthyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1.2.3.4-tétrahydronaphtalène $C_{17}H_{22}O$ (VII). — Liquide incolore $E_{1,1} = 173^{\circ}$ -175° assez fluide.

Analyse: C 82,56 0/0 H 10,7 0/0 calculé pour $C_{17}H_{22}O$: C 82,92 0/0 H 10,56 0/0

2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl- γ -phénylbutyramide $C_{22}H_{30}O_4N$. — L'acide correspondant avait été décrit dans le premier mémoire, mais nous lui avons, ainsi qu'à la tétralone correspondante, attribué des points d'ébullition beaucoup trop élevés (présence de résines). En réalité, l'acide bout à 210°-215° sous 12 mm. Le chlorure d'acide $C_{22}H_{29}O_4Cl$ correspondant est un liquide $E_{1,1} = 185^{\circ}$, visqueux, ne cristallisant pas; l'amide cristallise de l'alcool dilué en fines aiguilles F. 98°.

Analyse: N 5,89 0/0 calculé pour $C_{22}H_{30}O_4N$: N 5,62 0/0

Acide γ -(*p*-tertiobutylphényl) α -phénylbutyrique $C_{22}H_{28}O_4$ (XII). — On chauffe à reflux pendant plus de 60 heures le phényl-*p*-tertiobutylphényléthyl-malonate d'éthyle décrit dans le mémoire précédent avec HOK alcoolique concentrée. On chasse l'alcool sous vide, dilue avec beaucoup d'eau pour dissoudre le savon formé, et traite comme d'ordinaire. L'acide malonique est facilement décarboxylé, et on distille l'acide (XII). C'est un liquide très visqueux $E_{1,1} = 214^{\circ}$ -217°.

Analyse: C 80,9 0/0 H 8,25 0/0 calculé pour $C_{22}H_{28}O_4$: C 81,08 0/0 H 8,1 0/0

A cet acide correspond une amide $C_{22}H_{28}ON$ huileuse, n'ayant pas pu être obtenue cristallisée.

7-tertiobutyl-2-phényl-1-tétralone $C_{22}H_{28}O_4$ (IV). — Le chlorure de l'acide précédent est cyclisé comme d'habitude par Cl_2Al en milieu benzénique. On obtient avec de bons rendements la cétone (IV) sous forme d'un liquide très visqueux $E_{1,1} = 195^{\circ}$ -205°, ne donnant pas de semicarbazone à froid, même après trois semaines de contact.

Analyse: C 85,88 0/0 H 8,17 0/0 calculé pour $C_{22}H_{28}O_4$: C 86,2 0/0 H 7,91 0/0

(1) P. CAGNIANT et BUU-HOI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 111. — (2) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 214, 115. — (3) E. GLEDITSCH, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1906, 35, 1095. — (4) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *ibid.* (5), 1942, 9, 101.

École Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de Chimie Organique).

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
GEORGES CHAVANNE
PAR
M. LE PROFESSEUR J. DUCLAUX

Le laboratoire de l'École Normale, où Georges Chavanne a fait en 1896 son apprentissage de chimiste, était encore à cette date comme imprégné des souvenirs de la glorieuse époque de Sainte-Claire Deville. Au milieu de la grande façade vitrée, son buste regardait en face les travailleurs à leur table. Une rangée de fours chauffés au coke, quelquefois encore utilisés pour les travaux pratiques, avait sans doute servi à établir les lois de la dissociation. Dans un coin obscur d'une cave un tas de terre à four, tombé dans l'oubli, rappelait la nécessité des lutages, tandis que dans une autre cave une demi-tonne de bouteilles à mercure vides occupait toute la place laissée libre par une inépuisable collection de creusets de terre n° 13. Le four Perrot, qui avait chauffé ces creusets, existait encore, mais abandonné de tous comme un symbole de la voie sèche déjà passée de mode. Au centre du grand laboratoire, sur le soubassement d'une vieille cheminée, une veilleuse à gaz était respectée comme ayant servi à allumer des pipes historiques; elle ne servait plus guère qu'à cacheter des lettres avec ce mastic Golaz, que Regnault avait rendu célèbre. Un autre signe d'ancienneté était l'étrange complication du système de tuyaux de gaz, sans cesse remanié et généralement augmenté depuis des dizaines d'années; aucun plombier ne pouvait se diriger dans cet incompréhensible labyrinthe, où le chemin le plus court d'un point à un autre était une spirale, et par ses quelques centaines de robinets le gaz fuyait sournoisement.

Il n'y avait malheureusement pas que la matière qui rappelât le passé. Il était tout aussi apparent dans l'esprit, et l'enseignement que suivaient les étudiants de la Sorbonne, et aussi les normaliens astreints à suivre certains de ses cours, n'avait rien qui pût faire éclore une vocation de chimiste. Le professeur de chimie minérale était Troost, lui-même élève et souvenir de Sainte-Claire Deville; son cours n'était guère qu'une longue suite d'expériences, d'ailleurs admirablement réussies grâce au soin du préparateur, mais toujours les mêmes; à tel point qu'on savait d'avance à quelle minute de la leçon sur le silicium on verrait sortir de sous la table un coquet petit berceau ignifugé au silicate. Le chlorure d'azote était aussi un fidèle, et la joie du professeur était grande quand il avait cassé quelque chose. Mais de tout ce qu'on appelle aujourd'hui la chimie générale il n'était jamais question. Elle était bien en faveur dans un autre cours, mais réduite à la thermochimie, à une thermochimie puérile et déjà caduque, qui prétendait tout expliquer et tout prévoir par le simple signe de $(q-q')$. La dépolymérisation du carbone en était un leitmotif, et dans tous les cas cette dépolymérisation absorbait juste la quantité de chaleur suffisante pour que $(q-q')$ devînt positif; car une réaction endothermique aurait été un scandale qu'il était permis d'éviter par tous les moyens. Un autre encore de nos professeurs énumérait gravement, en plusieurs leçons, quelques dizaines de procédés de préparation de l'azote ou de l'oxygène, qu'il devait compiler depuis le début de sa carrière; et l'un de ces procédés était la décomposition ignée du peroxyde de ruthénium. Heureusement, la jeunesse est taillée de manière à résister à tout, même à l'enseignement qu'elle reçoit; Chavanne était né chimiste, et il le resta malgré tout.

Mais son premier contact avec la chimie de recherche fut dur. L. J. Simon, qui dirigeait ses pas sur le chemin de la chimie organique, lui avait confié l'étude d'un corps à réactions anormales, obtenu par distillation de l'acide mucique, corps qui n'était pas de l'acide pyromucique et avait reçu, en attendant mieux, le nom d'acide isopyromucique. Peut-être en a-t-il changé depuis, car, sauf erreur, ce n'était même pas un acide. De toute manière il avait une mauvaise nature. D'abord, il n'était pas facile de l'obtenir avec un rendement acceptable, à tel point que son existence avait été niée. Pour Chavanne il aurait mieux valu qu'il n'existât pas,

car il manifestait en toute occasion une tendance à donner comme uniques dérivés des résines et des goudrons. Il y avait surtout une certaine action du brome qui était le cauchemar de Chavanne et, par sympathie, de tous ses amis; car sous l'action du brome tous les mauvais instincts de l'acide se développaient librement, chose d'autant plus grave que, pour des raisons théoriques, cette action paraissait particulièrement propre à établir sa constitution.

A se battre avec les résines et les goudrons, les années passaient, amenant des progrès trop lents, et Chavanne connaissait des moments de découragement. Il avait même songé à changer de sujet. En tout cas, pour se desennuyer, il passait de temps en temps à d'autres travaux de nature toute différente. Le laboratoire était alors fréquenté par un analyste, Baubigny. Cet homme, qui était d'un tempérament nerveux — à tel point que, ayant accepté une suppléance au Collège de France, il n'avait pas osé affronter un auditoire pourtant débonnaire — témoignait dans son travail d'analyste d'un calme irritant. On le trouvait toujours occupé d'un petit creuset, posé sur un petit bec de gaz, et contenant un tout petit filtre qui charbonnait tout doucement, tandis que Baubigny lisait son journal en surveillant son opération du coin de l'œil. Elle durait une matinée entière, sans que l'analyste donnât aucun signe de hâte ou d'impatience, et si on lui demandait la raison de cette lenteur, il répondait avec le même calme : « Un filtre doit être brûlé doucement, pour éviter des réductions ou des pertes. D'ailleurs, j'étudie des méthodes analytiques. Pour justifier une méthode il suffit de quinze analyses et je peux en faire une par jour. Donc j'aurai fini mon travail en quinze jours. » S'il n'avait pas été aussi courtois il aurait pu ajouter : « Faites-vous mieux ? » Mais ce n'était pas nécessaire, car sa logique était irréfutable; ses analyses aussi. On le suivait volontiers; et pendant quelque temps il avait corrompu Chavanne, tous deux ayant donné un procédé de séparation et de dosage des halogènes qui fut publié en 1903. Ce procédé est décrit dans les ouvrages classiques, et après 40 ans on trouve encore sur les catalogues de verrerie soufflée, quelquefois même aux devantures, l'appareil de Baubigny et Chavanne.

Mais après ce délassement le spectre de l'acide isopyromucique revenait et chaque fois plus impérieux. A force de patience et de travail, en 1904 Chavanne était parvenu à éclairer son sujet et à rédiger sa thèse. La soutenance fut un moment orageuse : l'un des examinateurs, A. Haller, ne semblait pas particulièrement bien disposé. Il y eut un échange de propos un peu rugueux, et lorsque le jury se retira pour délibérer, la victoire ne semblait pas assurée. Heureusement, un des membres du jury était Moissan, qui déjà estimait Chavanne et savait à quelle sympathie un débutant a droit quand le hasard l'a mis sur un terrain difficile, et tout se termina bien.

Les deux années qui suivirent, en attendant qu'un poste devînt vacant, furent occupées par diverses recherches avec Moissan, Lespieau et Simon, et aussi par la rédaction, pour le *Traité de Chimie minérale*, de Moissan, des chapitres relatifs au platine et au palladium. Ce dernier effort était d'autant plus grand que jamais Chavanne ne s'était occupé de ces deux métaux. Mais la tâche avait d'abord été confiée à un de ses amis, Marcel Ascoli, qu'une mort prématurée avait empêché de la remplir, et en acceptant de l'achever Chavanne pensait avant tout accomplir un devoir d'amitié.

Une chaire se trouva vacante à l'Université libre de Bruxelles. Chavanne fut choisi, et ni lui ni l'Université ne le regrettèrent. L'engagement prévu pour cinq ans devait en durer trente-sept. Nommé au titre de chargé de cours, il devint professeur ordinaire en 1910; plus tard, il fut en même temps professeur de Chimie générale à l'École Polytechnique et à l'École de commerce. Pendant ces trente-sept années, son influence ne cessa de grandir. Son tact, sa pondération et son charme personnel avaient aplani toutes les difficultés qui auraient pu naître du fait qu'il n'était belge que d'adoption et de cœur, sans cesser d'être français; ce qui est au reste une synthèse assez facile. Il fut président de la Faculté des sciences en 1920, président de la Société chimique de Belgique de 1914 à 1920, membre de la Commission administrative de l'Institut international de Chimie Solvay, et partout sa parole était écoutée, au début avec sympathie, plus tard avec déférence.

Ce rôle administratif n'était pas le seul qu'il sût remplir. Chavanne était un ami très sûr et très discret; aussi attirait-il les amitiés. Grâce à son mariage, qui connut le bonheur jusqu'au jour où la souffrance physique vint s'installer dans sa maison, pour ne plus en sortir, il avait pu fonder à Bruxelles un foyer qui était devenu le centre de la plus aimable hospitalité. Là ou en dehors, il était toujours prêt à accueillir ses collègues venus de l'extérieur, à les piloter, à les mettre en contact les uns avec les autres, à leur faire connaître les savants belges, dans des conditions de bien-être physique et moral qui excluaient toute contrainte et inspiraient une confiance mutuelle. L'atmosphère était toujours parfaitement cordiale, suivant les traditions bruxelloises, et bien des amitiés se sont formées de cette manière, particulièrement entre savants belges et français. Parmi les habitués belges étaient F. Swarts, Léon Crismer, J. Timmermans qui, de son côté, suivait les mêmes amitiés

traditions. Aux époques des Conseils de Chimie Solvay, le président Sir William Pope était aussi un des fidèles, et c'est là que plus d'un d'entre nous, qui ne connaissait que le savant, a pu apprécier la riche nature de l'homme. Pendant vingt ans, Chavanne a été, sous une forme toujours discrète, l'un des meilleurs artisans de la collaboration scientifique entre diverses nations, qu'il savait d'ailleurs choisir, et particulièrement entre la Belgique et la France. Il avait toutes les qualités nécessaires à ce rôle délicat, et sa disparition laissera un vide des deux côtés de la frontière.

La plupart des travaux de Chavanne, ou de son laboratoire, portent sur les hydrocarbures. Cette orientation a été fixée dès le début de sa carrière, sans doute sous l'influence de Moissan et de Lespieau. Pour Moissan, un carbure d'hydrogène était seulement le produit de l'action de l'eau sur les carbures métalliques qu'il venait de découvrir; et c'est ainsi, à partir du carbure d'aluminium, que Moissan et Chavanne ont préparé en 1905 le méthane dont ils ont donné les constantes physiques. Il était naturel de le soumettre à l'action du fluor; même à -187° cette action est aussi violente que sur l'hydrogène. Avec Lespieau, Chavanne a abordé, en 1905 aussi, le domaine des carbures non saturés, en comparant les constantes physiques de deux isomères encore mal connus, l'allylène et l'allène. Pendant les années suivantes d'autres études, et le souci de son enseignement à Bruxelles, l'ont détourné des hydrocarbures; mais cependant il publiait en 1914, avec M^{lle} van Risseghem, qui devait être son aide et sa collaboratrice dévouée jusqu'à sa mort, un travail sur le β -pentène.

La compétence qu'il avait acquise dans le maniement de ces corps trouva immédiatement après à s'employer, quand il revint en 1916 rue d'Ulm au laboratoire de chimie de guerre de L. J. Simon. Ce laboratoire avait reçu comme mission, entre beaucoup d'autres, l'étude des essences d'aviation au point de vue de leur composition, par laquelle on pouvait assez souvent remonter à leur provenance. Beaucoup d'échantillons devaient être examinés en peu de temps, et une analyse complète était irréalisable. La distillation fractionnée permettait une première séparation; à quelque heure que l'on entrât au laboratoire, on trouvait Chavanne distillant, tour après tour, avec un soin et une patience que rien ne rebutait. Ensuite, il se servait de la température critique de dissolution dans l'aniline. Cette méthode était à ce moment rarement employée, mais Chavanne était bien placé pour la connaître, ayant dès son arrivée à Bruxelles noué avec son inventeur Léon Crismer des relations de la plus affectueuse amitié. Avec les données ainsi obtenues, on pouvait établir ce que Chavanne et Simon, qui ont donné en 1919 le détail de leur méthode avec quelques-uns des résultats obtenus, ont appelé une analyse sommaire. Les produits contenus dans les essences étaient divisés en trois groupes, aromatiques, cycliques saturés, acycliques. Il se trouvait que vis-à-vis des conditions de miscibilité à l'aniline, chaque groupe était relativement homogène, mais notablement différent des autres: les aromatiques étant miscibles à la température ordinaire, les acycliques vers 70° tandis que les cycliques saturés étaient intermédiaires. Des formules très simples donnaient l'importance relative des trois groupes, avec une approximation suffisante pour la pratique. Depuis, cette méthode a été largement employée; certains ont trouvé avantage à remplacer l'aniline par le nitrobenzène.

Pour établir les constantes des formules, il fallait disposer de carbures purs, et il n'est possible de les avoir que par synthèse. Il avait donc fallu aborder les synthèses, et Chavanne et Simon en avaient étudié quelques-unes en 1919. Ce travail ainsi commencé avec les préoccupations de la guerre, continua à Bruxelles où les circonstances lui donnaient un intérêt particulier. Chavanne y avait comme collègue J. Timmermans, qui dès ce moment se préoccupait d'obtenir des corps purs en vue de déterminer leurs constantes physico-chimiques; on sait qu'il a été ainsi conduit à fonder un Bureau international des étalons physico-chimiques. Le voisinage du laboratoire de J. Timmermans était un encouragement à la synthèse de corps en général fort mal connus. Quelques-uns même ont dû être préparés pour la première fois, tel le triméthylisopropyliréthane. Pour les autres, le but du travail était la découverte de nouvelles méthodes de préparation donnant des corps assez purs pour qu'on pût garantir leurs constantes physiques.

Ce travail de synthèse aurait été assez ingrat s'il n'avait pas, en même temps, contribué à la solution d'autres problèmes. En dehors des tout premiers termes, les hydrocarbures forment de grandes familles d'isomères. La comparaison des propriétés de ces isomères éclaire bien des chapitres de Chimie physique et de Chimie pratique. Parmi les diverses isoméries, l'isomérie éthylénique peut apparaître, aussitôt que la molécule atteint un certain degré de complication. Or, Chavanne avait déjà pris contact, en 1912, avec l'isomérie éthylénique dans le cas le plus simple, celui du bichlorure d'acétylène: produit commercial dont il était arrivé à séparer les deux constituants par une simple distillation fractionnée. Pour d'autres corps halogénés tels que les bromopropènes, il avait fallu perfectionner les méthodes et avoir en particulier recours à l'azéotropisme. Ces premiers travaux sur les

composés chlorés eurent une conséquence inattendue, la découverte d'un nouveau procédé de préparation de l'acide monochloracétique, par hydrolyse du trichloréthylène au contact de l'acide sulfurique. Ce procédé, qui donne un rendement presque quantitatif, a été industrialisé. Mais la recherche industrielle n'était pas dans la ligne du laboratoire d'Université, et dans la suite Chavanne n'a plus considéré les dérivés halogénés que du point de vue de la science pure.

En même temps que les hydrocarbures, ces corps ont livré à Chavanne un grand nombre de résultats essentiels relatifs à l'isomérisation éthylénique. Dans son travail, il y a une part de chimie organique pure, qui présente son intérêt propre, un peu comme une œuvre d'art. Mais il y a aussi et surtout un côté physico-chimique. L'isomérisation éthylénique est un chapitre de physico-chimie, au même titre que la stéréochimie ordinaire, et son étude ne peut manquer d'être plus féconde encore : car, alors que cette dernière n'influe pas sur les propriétés, l'isomérisation *cis* et *trans* a une influence toujours marquée sur les températures de fusion et d'ébullition, la réactivité, les fréquences Raman et toute la mécanique intérieure de la molécule. A chacune de ces actions correspond un nouveau sujet de recherches, sans que les autres soient supprimés; puisque la mutarotation devient la stéréomutation, tandis que la spécificité par rapport aux actions enzymiques par exemple est conservée. Dans beaucoup de ces domaines Chavanne a été un novateur. Les différences de réactivité sont parfois considérables; c'est ainsi que l'action de la potasse est 200 fois plus rapide sur le biiodure d'acétylène *cis* que sur le *trans*. Les solubilités sont aussi différentes. Il était connu que des deux isomères, le plus fusible était le plus soluble. Mais Chavanne s'est demandé si cette règle ne subirait pas de modifications, ou ne pourrait pas, au contraire, être précisée dans les cas où les solvants et les corps dissous présentent *deux* l'isomérisation éthylénique : de telle sorte que l'étude de la solubilité d'un corps inconnu dans des solvants de constitution connue devint un nouveau moyen, toujours le bienvenu, d'en distinguer les isomères. Le travail, déjà assez considérable, exécuté sous sa direction par Lebrun en 1930 n'a pas conduit à une réponse satisfaisante à la question, et semble montrer qu'en tout cas la réponse ne sera pas simple; il n'a porté que sur 12 groupes de 4 substances, et devra être étendu à un plus grand nombre.

Une autre recherche du même groupe a donné, en quelque sorte accessoirement, un résultat curieux. Le brome se fixe à la lumière sur le bichlorure d'acétylène, d'ailleurs avec une vitesse différente pour chaque isomère. Si l'on pense à la généralité de l'emploi du brome pour saturer les doubles liaisons, on est tenté de croire que cette réaction d'addition est peu sensible à des influences extérieures. Au contraire, la vitesse de réaction est diminuée par l'oxygène à un degré extraordinaire. Il en reste assez dans l'azote spécialement purifié pour réduire la vitesse à 1/5; et elle est réduite à 1/500 dans l'oxygène pur. Ce gaz est donc ici un véritable poison, un *antichlore* suivant la terminologie que Moureu et Dufraisse ont créée pour leurs antioxygènes.

Tout ceci n'épuisait pas l'intérêt de l'étude des hydrocarbures. Certains de ces corps sont assez stables pour pouvoir être conservés; d'autres tels que le 1.3-diméthylcyclopentane, bien qu'ils soient des carbures saturés, s'oxydent spontanément à la température du laboratoire et à la lumière diffuse. Un échantillon de ce corps conservé depuis quelque temps au laboratoire sans précaution spéciale, et en apparence inaltéré, avait donné un chiffre anormal pour la température critique de dissolution; Chavanne reconnut ainsi qu'il s'était oxydé, nouvel exemple des services rendus par la méthode de Léon Crismer. L'étude méthodique d'une série de carbures saturés analogues, généralement produits par synthèse, montra que cette propriété anormale s'observait assez fréquemment, bien qu'avec de grandes différences d'un hydrocarbure à l'autre. Quelquefois, la tendance à l'oxydation est tellement grande qu'il ne reste, dans l'atmosphère, avec laquelle on a laissé l'hydrocarbure en contact, que quelques millièmes d'oxygène. Les produits complexes de l'oxydation contiennent, à côté de dérivés paraissant provenir d'une réaction normale ou tout au moins vraisemblable — aldéhydes et cétones, quelquefois préparés ainsi pour la première fois — des produits de combustion complète que l'on ne s'attendait guère à trouver, tels que l'acide carbonique; et, chose plus curieuse encore, de l'hydrogène libre, d'ailleurs toujours en petite quantité. La réaction est très compliquée et son analyse est inabordable; tout ce qu'on peut dire est qu'il y a au début formation d'un peroxyde assez stable, ce qui établit une parenté inattendue avec certaines oxydations biologiques. L'action de l'oxygène est très fortement accélérée par des catalyseurs à base de fer, cuivre, manganèse et surtout cobalt.

Pour tous ces travaux Chavanne a eu de nombreux collaborateurs, parmi lesquels il faut citer en première ligne M^{lle} van Risseghem. Il est à craindre que leur œuvre commune n'ait pas attiré l'attention autant qu'il aurait été juste. A l'un des conseils de Chimie Solvay, consacré précisément en 1934 à l'oxydation sous toutes ses formes, un rapport fut présenté sur les questions que Chavanne venait de traiter brillamment en plus de quinze mémoires, et son nom même n'y était pas cité. Avec sa courtoisie ordinaire, il ne fit aucune observation et accepta d'être laissé dans

l'ombre. Peut-être aurait-il fallu publier aussi dans un périodique à très grand tirage; d'autres n'y auraient pas manqué. Mais Chavanne estimait qu'il était de son devoir — et pour lui le mot avait un sens précis — de réserver ses publications au pays qui lui donnait ses moyens de travail, c'est-à-dire ici au *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, et en second lieu aux bulletins des sociétés françaises. Le même sentiment du devoir fit que, pendant très longtemps, il se refusa à mettre son nom sur les travaux faits dans son laboratoire, se contentant des quelques lignes de remerciements qui sont d'usage à la fin et qui sont un maigre dédommagement pour tout le temps et la force dépensés. Un désintéressement de ce genre n'est pas commun, et les choses sont si curieusement arrangées qu'il présente en fin de compte de sérieux inconvénients d'ordre général, que ne compense aucun avantage.

Si à courte distance (car le rapport dont il vient d'être question ne venait pas de loin) son travail paraissait ignoré, en pays plus lointain il était justement estimé, et pendant bien des années Chavanne a travaillé en liaison avec le *Petroleum Institute* américain. C'est qu'en effet les anomalies constatées dans l'oxydation des hydrocarbures n'avaient pas seulement un intérêt théorique. On sait que la combustion des carburants dans les moteurs à explosion met en jeu des différences dans le mode d'oxydation qui se traduisent par les variations de l'indice d'octane, et qu'il est naturel de rapprocher des différences analogues constatées dans d'autres conditions. Chavanne s'était lancé sur cette voie, à laquelle le préparaient toutes les synthèses faites sous sa direction. Dès mai 1940, l'Université de Bruxelles étant fermée, il était venu à Paris et s'était mis en rapport avec le Centre de la Recherche scientifique appliquée, en vue de poursuivre ses études sur les essences. Il aurait été heureux de pouvoir de cette manière servir son pays, comme il l'avait fait 25 ans auparavant et non sans éclat : puisque, parti comme sergent de territoriale, il était revenu sous-lieutenant avec deux citations, l'une pour sa « belle conduite au feu » en décembre 1914, époque où l'on n'était pas prodigue de cet honneur, l'autre « pour son dévouement et sa compétence » en octobre 1915. Mais cette joie lui fut refusée, car ses démarches répétées restèrent sans réponse. D'autres démarches en vue de revenir en Belgique pour y reprendre ses occupations furent pendant longtemps vaines aussi. Toutes les angoisses de cette période lui furent particulièrement cruelles. Parti de Bruxelles en mai 1940, dans un très mauvais état de santé, il ne connut plus guère que quelques périodes de rémission, à l'issue desquelles son état s'aggravait sans remède. Les derniers mois de sa vie furent très sombres; éclairés cependant par les amitiés dévouées qu'il avait su s'attirer et qui s'exprimèrent, dans son entourage immédiat, par un admirable dévouement. On put enfin le ramener à Bruxelles; mais ce n'était plus qu'un mourant, et il cessa de souffrir deux semaines après son retour. Sa femme l'avait précédé dans la tombe, et pour leurs amis il est dur de penser que tous deux ont connu de grandes souffrances, après une vie sans reproche et à bien des égards exemplaire.

RELATIONS

ENTRE

LA STRUCTURE, LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

ET

L'ABSORPTION DES CORPS ORGANIQUES

(PREMIÈRE PARTIE)

Exposé d'ensemble fait devant la Société Chimique, le 12 Juin 1942,

par M^{me} RAMART-LUCAS

Le développement prodigieux de la chimie organique depuis moins d'un siècle est dû à la fois aux découvertes des méthodes de synthèse et à la connaissance de plus en plus précise de la structure des molécules. Il est à penser qu'aucun progrès important ne peut être réalisé dans le domaine de la chimie organique, sans nouvelles découvertes concernant les relations entre la structure des corps et leur comportement tant physique que chimique.

On comprend l'importance que présente la connaissance de la structure des molécules, étant donné que toutes leurs propriétés : physiques, chimiques, physiologiques, énergie interne..., se trouvent fixées par la façon dont les atomes sont assemblés pour former l'édifice moléculaire.

Or, pour représenter communément la structure des corps organiques, on utilise des schémas, le plus souvent plans, qui mettent seulement en évidence la nature des atomes présents, la façon dont ils sont enchaînés les uns aux autres et les directions des liens valentiels issus d'un même atome.

De tels schémas, dont l'établissement n'a pas demandé moins de cinquante années d'efforts aux grands chimistes du siècle dernier, permettent de reconnaître la présence, dans la molécule, des groupes fonctionnels à réactions caractéristiques, leurs positions sur le squelette carboné et enfin de prévoir l'existence de certains stéréoisomères.

Il s'ensuit, que l'examen de ces schémas suggère seulement les possibilités chimiques et physiques correspondant aux propriétés « limites » de chacune des fonctions présentes, c'est-à-dire sensiblement, comme nous le verrons, aux propriétés que possède cette fonction (soit A) à partir du troisième terme d'une série homologue à chaîne normale A. (CH₂)_nCH₃.

Mais cette suggestion ne tient pas compte de ce que les interactions qui s'exercent entre les atomes ou les radicaux à l'intérieur de la molécule, les variations dans la valeur normale des angles valentiels, la disposition spatiale des atomes et la forme des molécules, sont susceptibles de modifier le comportement chimique « limite » des fonctions à tel point que les vitesses de leurs réactions deviennent parfois si faibles que ces réactions ne sont plus décelables. Par contre, il arrive que d'autres possibilités chimiques, qui ne peuvent être prévues d'après les formules, apparaissent (mobilité particulière de certains atomes, apparition de formes isomères ayant des fonctions différentes, aptitude à subir des transpositions intramoléculaires...).

On conçoit, d'après cela, que tous les procédés qui permettent, d'une part, de déterminer le mode d'enchaînement des atomes dans la molécule et, d'autre part, de connaître les influences réciproques qui s'exercent entre les éléments ou les radicaux qui forment la molécule, doivent conduire à une connaissance plus large des possibilités de métamorphose des substances et à la découverte des structures encore ignorées.

Parmi les procédés physiques utilisés jusqu'ici pour de telles recherches, l'analyse spectrale, et plus particulièrement l'absorption de la lumière, est celui qui, par les résultats si importants déjà obtenus, se révèle comme étant le plus riche de conséquences pour les fins envisagées.

Les physiciens ont démontré que les atomes sont comme des systèmes plan-

tales formés d'un noyau positif dans lequel se trouve concentrée presque toute la masse de l'atome. Autour de ce noyau, lui-même assez complexe (formé de neutrons, de protons), chargé positivement, se trouvent répartis, à de grandes distances, et suivant différents niveaux d'énergie, des électrons de charge totale équivalente et dont le nombre est égal au numéro atomique.

On sait aussi que la partie profonde du cortège électronique d'un atome n'est pas sensiblement modifiée par sa combinaison avec d'autres éléments; les bandes d'absorption ou d'émission des rayons X de ces niveaux sont en effet sensiblement les mêmes dans les divers composés où cet atome se trouve engagé.

On peut donc en déduire, que ce sont les électrons de valence qui, à la fois, unissent les atomes dans la molécule et sont responsables du comportement chimique de ces atomes.

Par ailleurs on admet, depuis que la nature électromagnétique de la lumière est connue, que les molécules peuvent fonctionner comme des oscillateurs électriques capables d'entrer en résonance avec les ondes qui passent. On a également admis que l'énergie lumineuse possède une structure granulaire et que toute lumière simple se trouve constituée par des ondes sans énergie, guidant des grains de lumière ou *photons*, dont chacun se trouve accordé pour une fréquence déterminée.

On pense par suite que l'absorption se fait par résonance entre des photons de fréquence donnée et des molécules possédant des oscillateurs capables d'entrer en résonance avec les ondes qui guident ces photons et que, dans l'ultra violet et le visible, l'absorption des corps est produite par les vibrateurs électroniques que constituent les électrons périphériques des atomes.

En définitive, il semble établi que, dans l'ultra-violet et le visible, l'absorption ainsi que le comportement chimique des atomes, sont conditionnés par les électrons de valence.

Il s'ensuit que toute modification dans les périodes de vibration des électrons, des atomes présents dans une molécule, provoquée soit par un couplage de ces vibrateurs, soit par un changement dans leurs orbites, doit avoir une répercussion à la fois sur le comportement chimique de cette molécule et sur ses absorptions ultra-violettes et visibles. D'après cela la connaissance des spectres des corps doit permettre de prévoir leurs possibilités chimiques.

Bien que l'on ait depuis longtemps pensé que les propriétés chimiques et l'absorption sont étroitement liées, la question de ces relations n'avait jusqu'en ces dernières années, été abordée que dans quelques cas particuliers et les lois qui avaient été énoncées ne se sont pas trouvées vérifiées.

Staudinger (1) ayant en 1912 étudié les propriétés spectrales de quelques dicétones, thiocétones, cétones..., formula l'énoncé suivant: *Toute substitution chimique qui déplace les bandes d'absorption vers le rouge diminue l'état de saturation de la molécule.*

L'année suivante V. Henri (2) énonça une loi qu'il désigna comme « loi de labilité chimique », et à laquelle il donna, en 1919 (3) la forme suivante: *Les corps organiques qui réagissent le plus facilement, qui sont les plus instables, possèdent les bandes d'absorption les plus fortes.*

Ces deux énoncés furent critiqués par divers savants et, en particulier, par Radulescu (4) qui démontra qu'elles sont en contradiction fréquente avec l'expérience. J'ai, de mon côté (5), montré qu'aucun d'eux ne peut être retenu.

A la suite de recherches concernant les spectres d'absorption de corps isomères transformables l'un en l'autre par la chaleur, je rappelle la relation entre absorption et stabilité chimique que j'ai donnée en 1927 sous la forme suivante (6):

Quand deux substances A et A' peuvent se transformer l'une en l'autre par la chaleur, la vitesse de transformation sera plus grande dans le sens $A \rightarrow A'$ si, pour une même valeur du coefficient d'absorption, la fréquence correspondant à A' est plus faible que celle de A ou, plus brièvement, si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A' est située plus près du rouge que celle qui correspond à A.

Non seulement cette règle s'est toujours trouvée vérifiée jusqu'ici, mais encore elle m'a permis de prévoir un certain nombre de transpositions qui n'étaient pas encore connues.

Enfin, à la suite de recherches concernant les relations entre la réactivité des molécules organiques et leurs spectres d'absorption j'ai proposé l'énoncé suivant (7):

Si dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un groupe fonctionnel A introduit la même couleur, cela signifie qu'il a dans chacune de ces molécules le même état intérieur, donc la même réactivité chimique vis-à-vis d'un autre groupe B porté sur une molécule voisine. Cela signifie en particulier que, pour une réaction d'un type donné, la variation d'énergie interne est la même, ainsi que les vitesses de réaction de A sur B.

Comme conséquence de ce qui précède, on est conduit à penser: *qu'à toute modification de l'absorption qu'un groupe fonctionnel introduit dans une molécule correspond une variation dans son énergie interne et dans ses vitesses de réaction.*

Ainsi que nous le verrons, cet énoncé s'est trouvé vérifié toutes les fois qu'il a été soumis au contrôle expérimental, non seulement dans le cas de fonctions simples

mais encore dans celui de groupes complexes formés de plusieurs fonctions simples liées directement. Tout changement introduit sur l'une de ces fonctions, qui a pour conséquence une modification d'absorption, est accompagné d'une variation dans le comportement chimique de chacune des fonctions présentes.

Dans ce qui va suivre, je montrerai comment l'étude des spectres d'absorption de corps à structure simple n'absorbant pas dans le visible, m'a permis d'établir des règles concernant les relations entre la structure, la réactivité chimique et l'absorption dans les séries homologues à chaîne normale de formule $A \cdot (CH_2)_n \cdot CH_3$ et $A \cdot (CH_2)_n \cdot B$ (A et B étant des groupes fonctionnels simples ou complexes).

Le parallélisme qui existe entre la réactivité des molécules et leurs spectres sera ainsi mis en évidence de façon frappante. De plus, l'étude des phénomènes montrera que, parmi les causes capables de modifier l'absorption, il y a surtout lieu de considérer les influences mutuelles ou « couplages » qui s'exercent entre les atomes ou les radicaux lorsqu'ils se trouvent au voisinage l'un de l'autre soit sur la chaîne carbonée, soit encore dans l'espace si, tout en se trouvant éloignés sur cette chaîne, ils viennent à proximité l'un de l'autre par suite d'un enroulement de la molécule.

J'exposerai ensuite comment il m'a été possible de mettre en évidence qu'une variation dans la valeur normale des angles valentiels est également susceptible de provoquer des changements d'absorption considérables.

Enfin, je discuterai les conséquences qu'il est possible de dégager actuellement des faits observés en ce qui concerne les relations entre la structure et la réactivité chimique des molécules d'après leurs spectres d'absorption.

ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DANS LES SÉRIES HOMOLOGUES.

Absorption dans les séries $A \cdot (CH_2)_n \cdot CH_3$.

Rappelons que dans les régions ultraviolette et visible, qui nous intéressent plus particulièrement, régions pour lesquelles les carbures d'hydrogène saturés sont transparents jusqu'au delà de 1900 Å, on peut donner la définition suivante du chromophore : *c'est un atome ou un groupe d'atomes tel que, si on l'introduit dans un carbure saturé, la molécule résultante est colorée* (8).

Or l'expérience a montré que tous les atomes ou les radicaux qui, en chimie organique constituent des fonctions, communiquent une absorption aux carbures saturés. *Il en résulte que toutes les fonctions organiques doivent être considérées comme des chromophores.*

Rappelons également que l'on ne peut parler de la « couleur » propre d'un chromophore car elle ne dépend pas seulement des atomes qui le constitue et de la façon dont ils sont liés, mais aussi des atomes ou des radicaux auxquels il est uni.

D'après un énoncé de V. Henri (9), la courbe d'absorption des mono acides et des alcools de la série grasse à chaîne normale se déplace régulièrement vers les grandes longueurs d'onde, quand on passe d'un composé à son homologue supérieur.

Cet énoncé ne peut être retenu. Comme il eut été logique de le prévoir, sachant que les carbures d'hydrogène sont transparents dans tout l'ultra-violet moyen, l'absorption produite par l'allongement de la chaîne devient rapidement négligeable, à mesure que l'on monte dans la série.

En effet, ainsi que nous le verrons par la suite, lorsque deux atomes ou deux groupes d'atomes sont liés directement, l'influence mutuelle qu'ils exercent se traduit, en général, par une modification de l'absorption qu'ils communiquent à des molécules dans lesquelles ils sont isolés. Cette interaction décroît rapidement lorsque ces atomes ou ces groupes d'atomes sont séparés par un puis par deux carbones méthaniques. Si, par exemple, dans $HCOOH$ on remplace l' H par CH_3 , pour former CH_3COOH on conçoit que cette transformation soit accompagnée d'un changement d'absorption, mais lorsque l'on passe de l'acide acétique à son homologue supérieur, il est à prévoir que l'effet de la substitution est très faible et que, par la suite, aucun changement d'absorption notable ne doit se produire quand on passe d'un terme à son homologue.

C'est effectivement ce que l'expérience a permis de vérifier dans un grand nombre de séries homologues.

Déjà à la suite de mesures qualitatives, effectuées par Hantzsch (10) sur quelques acides de la série grasse, par Ley (11) sur des amines, par Rice (12) sur les méthylcétone $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot CH_3$, ces auteurs avaient constaté que l'absorption varie peu à mesure que l'on monte dans la série, mais ils n'avaient donné aucune conclusion d'ordre général. Le tableau I contient les positions des maxima d'absorption des méthylcétone d'après Rice. On voit qu'à partir du troisième terme, pour un même solvant, la position du maximum ne varie pratiquement pas.

TABLEAU I.

Substances	λ max.		
	H ₂ O	Alcool	Hexane
CH ₃ .CO.CH ₃	2.640 Å	2.720 Å	2.790 Å
CH ₃ .CH ₂ .CO.CH ₃	2.665	2.727	2.800
CH ₃ .(CH ₂) ₂ .CO.CH ₃	2.690	2.765	2.815
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .CO.CH ₃	2.700	2.765	2.815
CH ₃ .(CH ₂) ₄ .CO.CH ₃	2.700	2.765	2.815
CH ₃ .(CH ₂) ₅ .CO.CH ₃	2.700	2.765	2.815

(Ricc).

Ayant effectué ou dirigé (13) (14) (15) (16) des recherches sur l'absorption de substances ayant la formule A.(CH₂)_n.CH₃ (A = —COOH, —CONH₂, —NH₂, >C=N.OH, C₆H₅, CH=CH-, C₆H₅CO ...) il m'a été possible de montrer que, dans de telles séries, à partir du troisième terme, tous les homologues ont sensiblement la même absorption comme on peut le voir sur les figures 1, 2, 3, 4, 10 sur lesquelles sont tracées les courbes d'absorption de quelques termes de chacune des séries des acides (fig. 1), des amides (fig. 2), des amines (fig. 3), des oximes (fig. 4) et des alcoylstyrolènes C₆H₅.CH=CH.(CH₂)_n.CH₃ (fig. 10).

En définitive, dans une série homologue à chaîne normale, ne contenant qu'une fonction, tous les homologues à partir du troisième terme, ont pratiquement la même absorption, laquelle peut être définie comme étant l'absorption « limite » de la fonction présente.

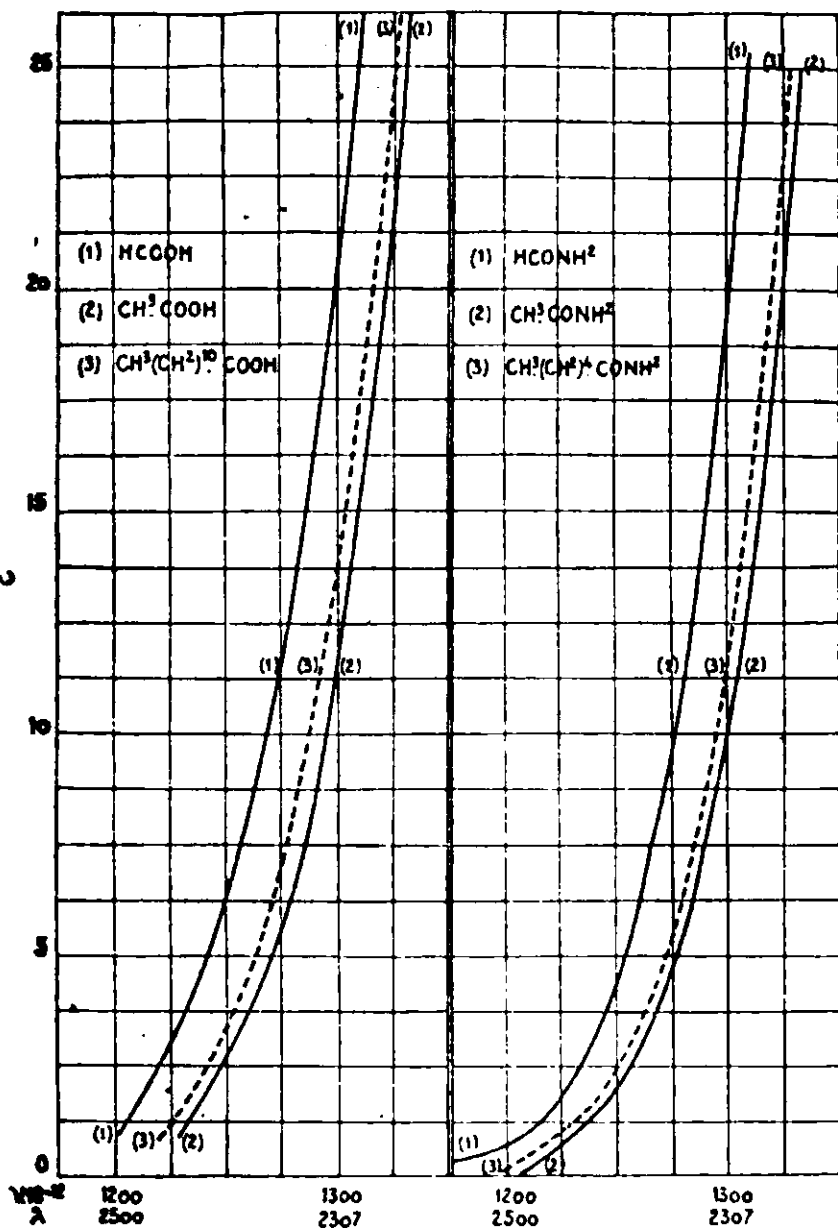


FIG. 1.

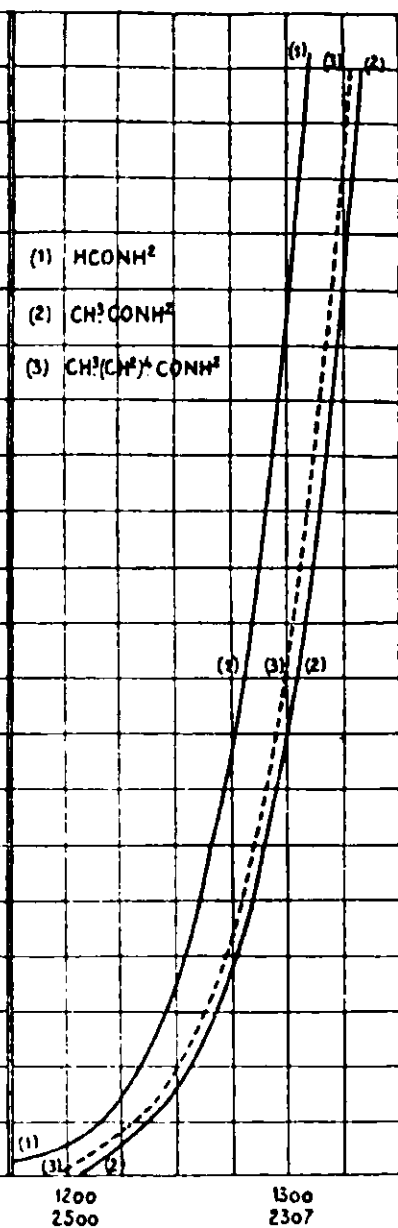


FIG. 2.

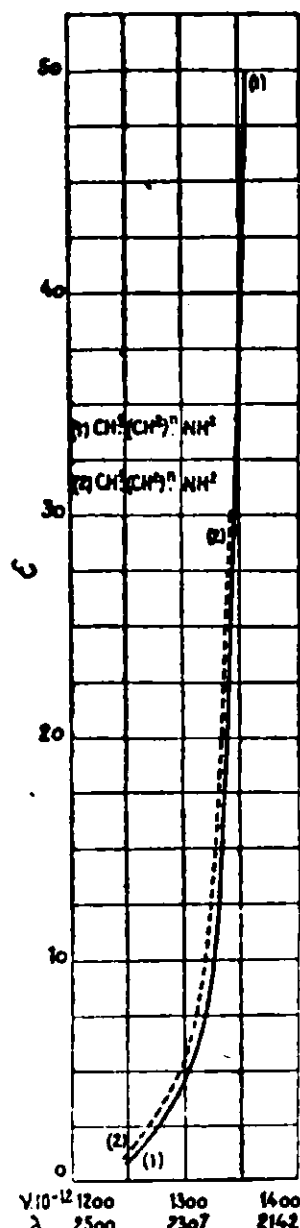


FIG. 3.

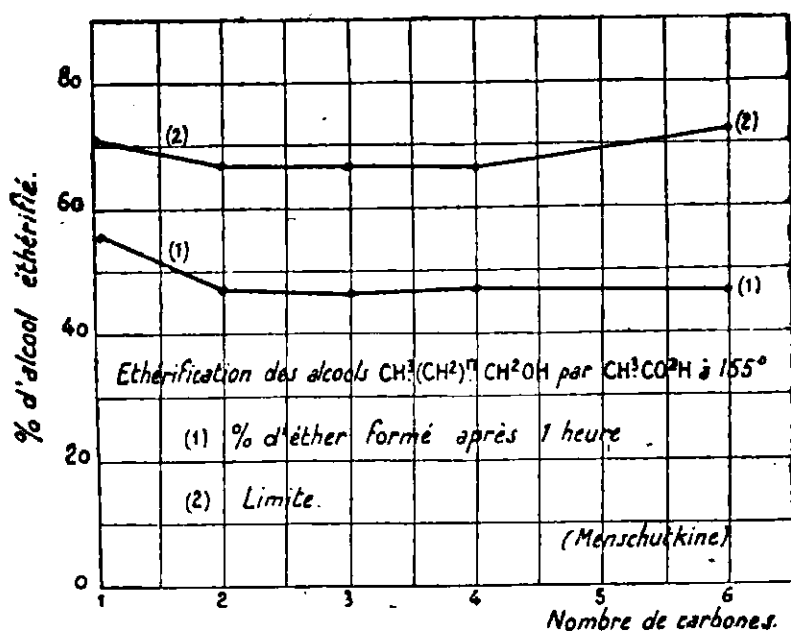


FIG. 5.

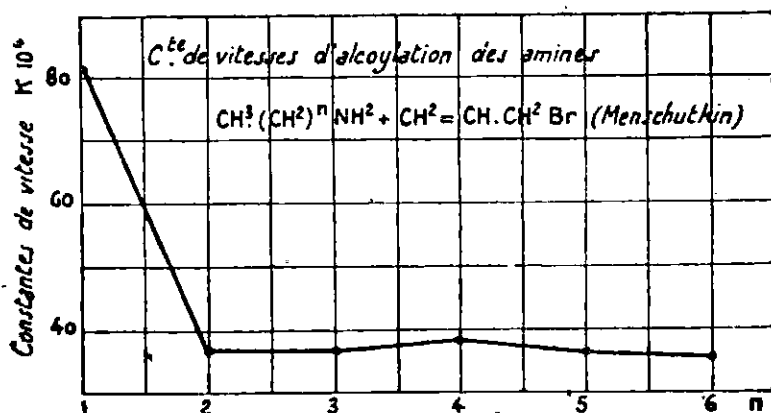


FIG. 6.

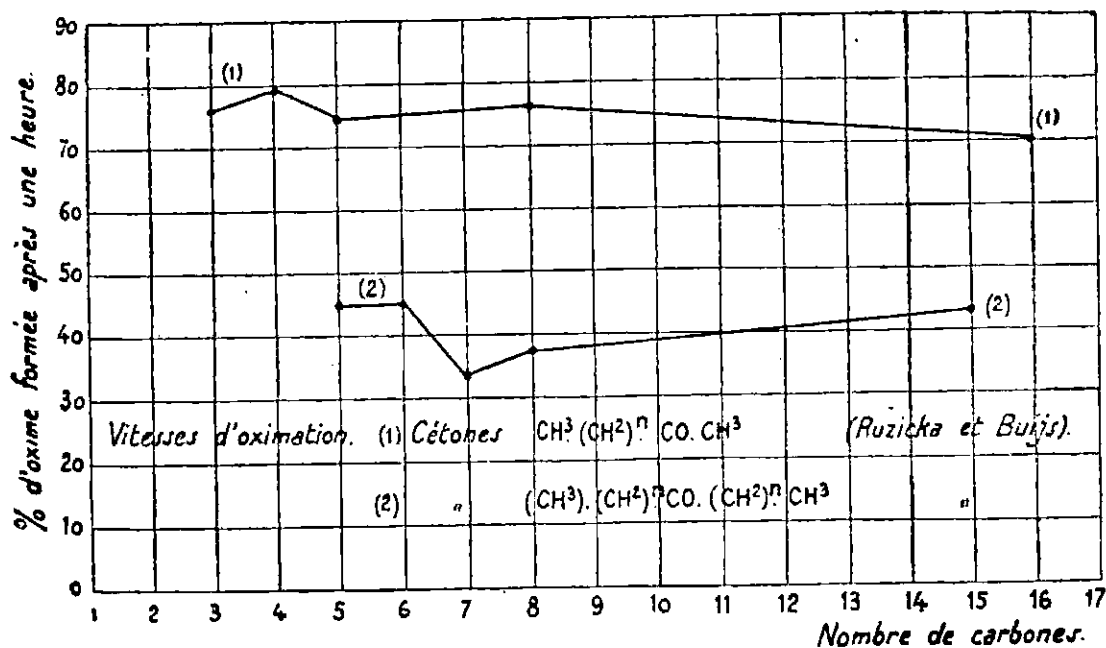


FIG. 7.

Absorption dans les séries A.(CH₂)ⁿ.B.

L'étude de l'absorption de quelques composés possédant deux groupes fonctionnels a conduit V. Henri (27) à donner un énoncé qui a été assez fréquemment invoqué :

« Lorsque la molécule d'un corps contient deux groupes chromophores, ce corps possède les bandes d'absorption caractéristiques de ces chromophores; s'ils sont voisins dans la molécule, la position des bandes est déplacée vers le rouge, l'intensité de l'absorption n'étant que faiblement modifiée; si ces chromophores sont éloignés l'un de l'autre dans la molécule, la position des bandes n'est pas modifiée mais la valeur de l'absorption est augmentée. »

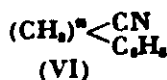
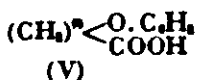
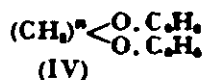
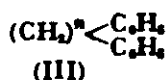
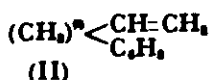
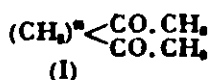
A la suite de nombreuses recherches concernant l'absorption de telles séries j'ai pu établir que cet énoncé doit être abandonné et que l'on peut admettre les conclusions suivantes (28) (29) (30) :

1° Si A et B sont liés directement ($n = 0$), le spectre de la molécule A.B. par suite de l'influence mutuelle qu'exercent A et B, diffère en général profondément de celui qui résulterait de la superposition des spectres « limites » de A et de B. On observe souvent un élargissement des bandes et une augmentation considérable de l'intensité d'absorption par comparaison avec les spectres « limites » de A et B;

2° Lorsque les chromophores sont fixés sur le même carbone ($n = 1$) ils reprennent en partie leur individualité et, dans le spectre de la molécule, on retrouve plus ou moins modifiés les spectres de A et B;

3° Quand deux groupes CH₂ séparent les fonctions, l'absorption de la molécule coïncide le plus souvent avec la somme des absorptions « limites » de A et de B et tous les homologues supérieurs ont généralement le même spectre.

Ces règles se sont trouvées vérifiées pour de nombreuses séries parmi lesquelles on peut citer :



A titre d'exemple on trouvera sur les figures 10, 11, 12 les courbes d'absorption de quelques termes des séries II (fig. 10), III (fig. 11) et VI (fig. 12).

En définitive, pour toutes ces séries, l'absorption « limite » est atteinte dès que $n = 2$ et coïncide sensiblement avec la superposition des spectres « limites » de A et B. Il s'ensuit que, si aucun phénomène tel qu'un changement de structure ou de forme de la molécule ne se produit, tous les termes pour lesquels n est supérieur à 2 doivent avoir la même absorption.

L'expérience a montré que tel n'est pas toujours le cas. J'ai en effet constaté avec J. Hoch (29) que, pour les acides C₆H₅.(CH₂)ⁿ.COOH l'absorption, ayant cessé de varier pour les acides phénylpropioniques et phénylbutyrique, change de façon nette pour le phénylhexanoïque (voir sur la fig. 13 les courbes de ces substances en solution alcoolique).

Avec L. Labaune (31) j'ai observé un phénomène analogue dans le cas des phénylcétones C₆H₅.(CH₂)ⁿ.CO.CH₃. Ici encore, les termes pour lesquels $n = 3$ et $n = 4$ ont sensiblement le même spectre, mais lorsque cinq groupes CH₂ séparent les chromophores, il se produit une variation d'absorption appréciable.

Comme aucun changement de structure n'est dans ces cas à envisager, on peut admettre qu'il s'est produit soit un « couplage » entre les chromophores qui, bien que très distants sur la chaîne, se sont rapprochés dans l'espace par attraction électrostatique, soit encore une modification dans la valeur des angles valentielles provoquée par ce rapprochement des fonctions présentes.

Réactivité chimique dans les séries A.(CH₂)ⁿ.B.

D'après ce qui vient d'être exposé, on peut prévoir que, pour $n = 0$, la réactivité chimique de A et de B sera le plus souvent très différente de leur réactivité « limite » qu'ils atteindront dès que deux groupes CH₂ les sépareront. En sorte que, comme dans le cas de l'absorption, si aucun changement, soit dans la structure, soit dans la forme des molécules ne se produit, tous les termes pour lesquels n est supérieur à 2 doivent avoir les mêmes vitesses de réaction.

Le nombre des séries de corps possédant la formule A.(CH₂)ⁿ.B qui ont été étudiées du point de vue de leurs vitesses de réaction est assez important mais celui des termes sur lesquels les mesures ont été faites dans chacune de ces séries est souvent restreint. Toutefois, les résultats obtenus sont assez nets pour qu'ils puissent constituer un contrôle expérimental des hypothèses émises concernant le parallélisme entre l'absorption et la réactivité.

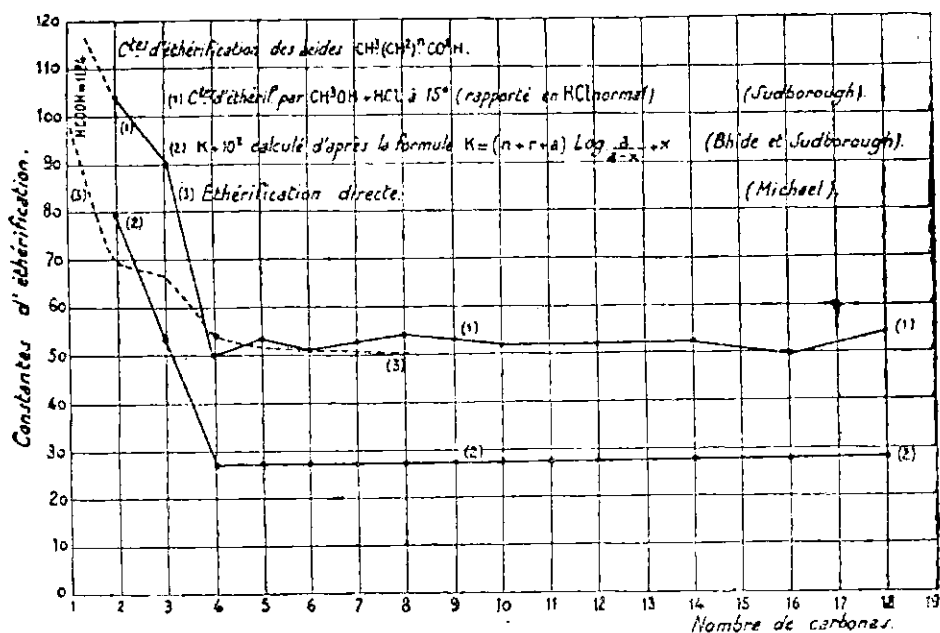


FIG. 8.

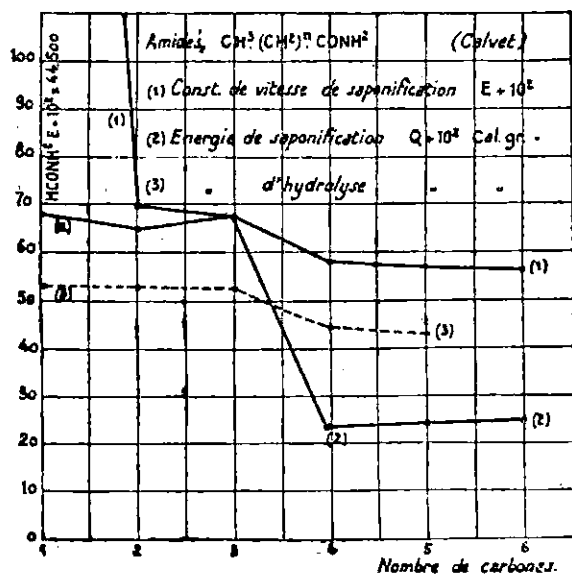


FIG. 9.

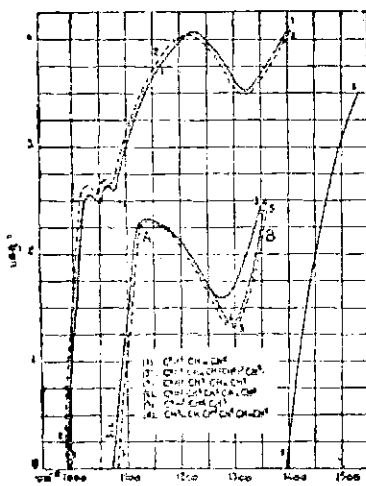


FIG. 10.

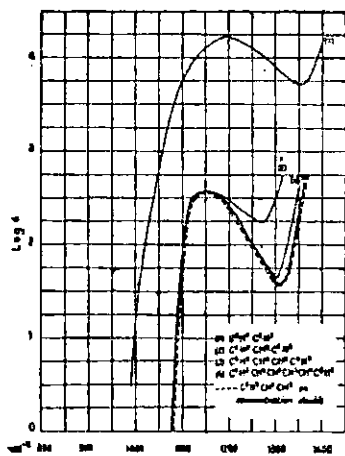


FIG. 11.

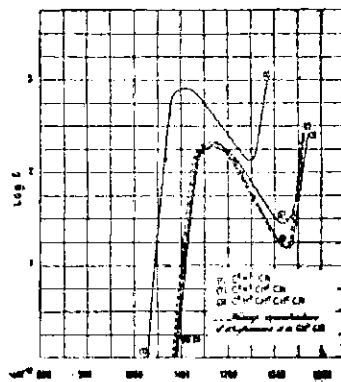


FIG. 12.

Sudborough et ses collaborateurs (32) ont effectué une série de recherches sur les vitesses d'estérification des acides :



par l'alcool méthylique en prenant ClH comme catalyseur, à la température de 15° . Les nombres trouvés ont été corrigés pour ClH normal et les constantes de vitesse ont été établies d'après la formule des réactions monomoléculaires.

Les résultats obtenus en ce qui concerne les acides I montrent qu'à partir du terme pour lequel n est égal à 2 tous les homologues ont sensiblement la même vitesse d'estérification, laquelle est sensiblement celle de la vitesse « limite » des acides saturés correspondants (voir fig. 16).

Pour ce qui concerne les acides (III) : leur vitesse l'estérification « limite » est atteinte dès que n est égal à 2 (voir le tableau II).

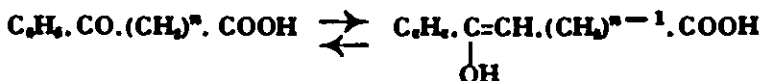
TABLEAU II.

Constantes d'estérification par $CH_3.OH + ClH$ à 15° .

Substances	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$CH_3.(CH_2)^n.COOH$	91,9		$52 \pm 2,5$	
$C_6H_5.(CH_2)^n.COOH$	50,5	47,3	56,8	59,5
$C_6H_5.CH=CH.(CH_2)^n.COOH$	86,6	48,7	—	—
$C_6H_5.CO.(CH_2)^n.COOH$	24,4	28,2	53,9	

(Sudborough)

La constante « limite » d'estérification des acides cétoniques (qui est sensiblement la même que celle des acides $CH_3.(CH_2)^n.COOH$, n'est atteinte que pour $n = 3$. Pour expliquer ce fait on peut admettre que ces composés se trouvent en équilibre sous les deux formes cétone -énol :

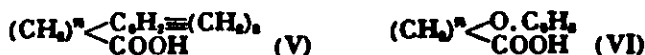


En sorte que si trois groupes CH_2 séparent les chromophores dans la cétone, il n'en existe qu'un dans l'énol correspondant. C'est donc en réalité pour cette valeur de n que le mélange des formes en équilibre doit normalement posséder sa réactivité chimique « limite ».

La vitesse « limite » d'estérification des acides (II) est sensiblement atteinte dès le premier terme (voir le tableau II). Par la suite cette vitesse ne reste pas constante elle est un peu plus élevée pour le terme dans lequel $n = 3$ et notablement plus faible lorsque n est égal à 4.

Le fait que la vitesse d'estérification de ces acides, après avoir cessé de varier pour deux termes consécutifs, se modifie pour les homologues supérieurs est à rapprocher de ce qui a été observé lors de leur analyse spectrale. L'explication proposée pour justifier l'anomalie de l'absorption de ces acides est valable pour rendre compte des variations de réactivité.

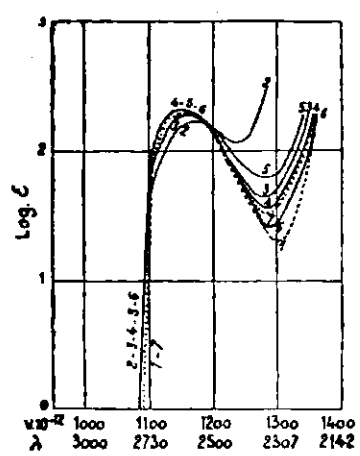
L'estérification par l'alcool absolu à 100° sans catalyseur a été mesurée par Van Cowenberghe (33) pour les acides (II) et (VI) et par Sordes (34) pour les acides mésityléniques (V).



Les résultats obtenus (voir le graphique tracé sur la fig. 14) montrent que pour $n = 2$ ces acides ont sensiblement la même réactivité qui peut être considérée comme étant leur réactivité « limite » dans les conditions de l'expérience. Par la suite la vitesse de réaction diminue, surtout pour l'acide mésitylpropionique.

Comme on ne trouve dans les spectres des acides (V) aucune variation d'absorption susceptible de justifier un changement dans l'état intérieur de ces composés, on est conduit à supposer que, par suite d'un enroulement de la molécule, la fonction acide se trouve protégée par le noyau aromatique contre l'approche des molécules voisines.

Les recherches de Palomaa (35) sur l'estérification de divers acides possédant une seconde fonction dans leur molécule, et sur l'hydrolyse de leurs éthers permettent de faire quelques remarques du point de vue qui nous intéresse. C'est ainsi que Palomaa, ayant mesuré les vitesses d'hydrolyse des diéthers méthyliques (VII) ainsi que les vitesses d'estérification des acides correspondants (dans



Acides $C_nH_{2n+1}(CH_2)_n.CO_2H$.
(2) $n = 1$; (3) $n = 2$; (4) $n = 5$;
(5) $n = 5$; (6) $n = 6$.
 $C_7H_{15}.CH_2.CO_2H + CH_3.CO_2H$:
(1) dans l'alcool; (7) dans l'hexane.

FIG. 13.

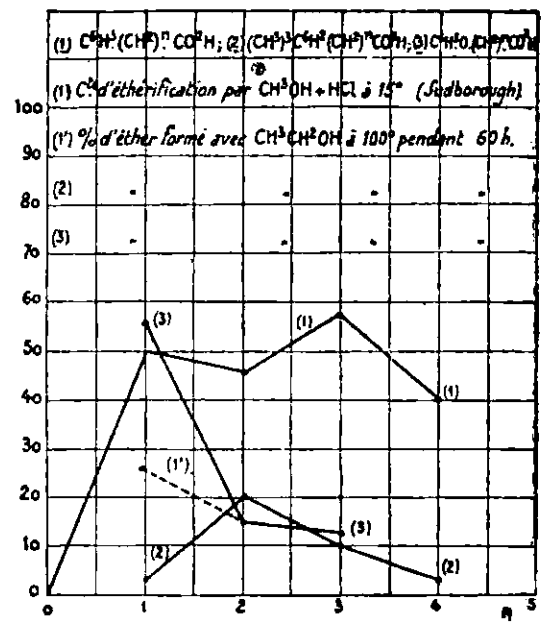
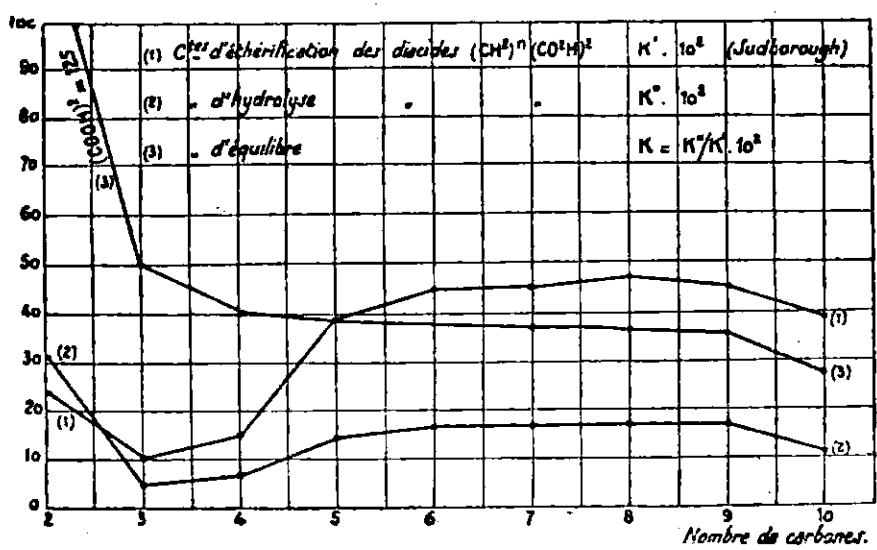


FIG. 14.



Note 2. — Lire : d'hydrolyse des diesters $(CH_3)^n(CO_2CH_3)_2$

FIG. 15.

Etherification des acides $R.CH=CH.(CH_2)^n.CO_2H$.

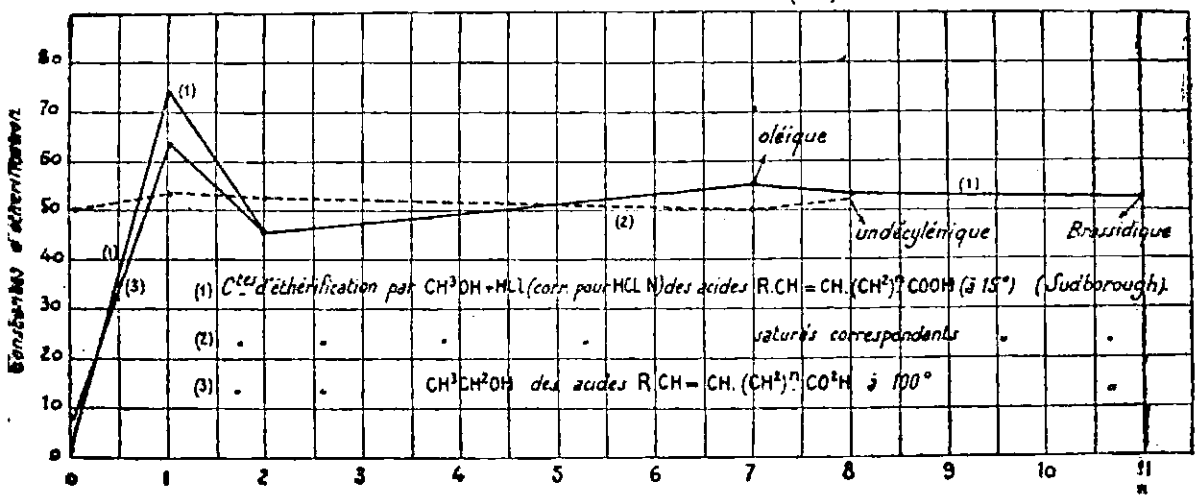
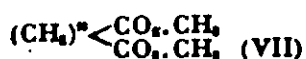


FIG. 16.

l'alcool méthylique en présence de HCl, à 25°), note que les constantes de vitesses d'hydrolyse des éthers, et d'estérification des acides, sont pratiquement les mêmes à partir du terme pour lequel $n = 3$ (voir le graphique tracé sur la figure 15).



Les résultats obtenus par ce même auteur en saponifiant, par les alcalis, les esters des alcools et des acides méthoxylés (36) (VIII) et (IX) montrent ici encore que, quand on passe du terme pour lequel $n = 1$ à son homologue, la réactivité varie de façon importante, mais que les constantes de vitesse (calculées d'après la formule des réactions bimoléculaires) sont sensiblement les mêmes pour tous les homologues à partir du second terme ($n = 2$) (voir le tableau III).

TABLEAU III.

Constantes de saponification alcaline à 15°.

Substances	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	15,1	6,2	3,51	4,0
$\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	55,0	5,05	4,6	3,85

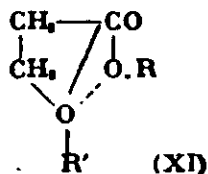
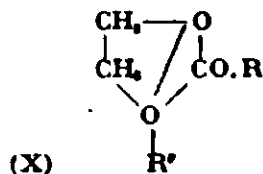
Constantes d'hydrolyse par ClH à 25°.

$\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1.430,0	48,3	57,4	—
$\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	37,3	14,7	33,9	—

(Palomaa)

Par ailleurs, Palomaa ayant observé que les vitesses d'hydrolyse acide des esters d'acides ou d'alcools alcoxylés [(VIII) et (IX)] et cétoniques sont plus faibles lorsque $n = 2$ pour les deux premières séries, et lorsque $n = 1$ dans le cas des cétones, suppose qu'il se forme des cycles à 4 ou 5 atomes. La fermeture de la chaîne se ferait, d'après cet auteur, entre deux éléments pourvus d'affinité résiduelle tels que deux atomes d'O. Ces composés cycliques, plus saturés que ceux qui sont à chaîne ouverte, donneraient plus difficilement les composés d'addition qui constituent la première phase d'une hydrolyse acide. Dans le cas des esters (VIII) et (IX) il représente la formule des dérivés cycliques par les schémas (X) et (XI).

Toutefois, il faut remarquer que la réactivité chimique de ces corps n'est anormale que si à partir du terme pour lequel $n = 1$, elle cesse de varier dans un même sens avant d'atteindre sa valeur « limite », ce qui, en réalité, n'a lieu que dans le cas de l'hydrolyse acide des esters (VIII) et (IX) (voir le tableau). Pour ces séries de composés, l'hypothèse de Palomaa semble admissible.



* En résumé : le parallélisme prévu entre la réactivité chimique et l'absorption se trouve vérifié pour les corps des séries A. $(\text{CH}_3)_n \cdot \text{CH}_3$ et A. $(\text{CH}_3)_n \cdot \text{B}$ par leur analyse spectrale et par les mesures de vitesses de leurs réactions.

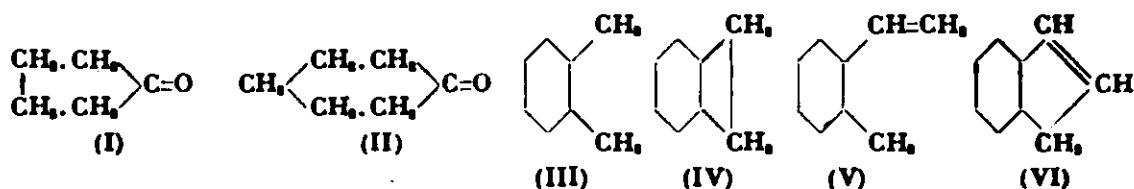
ANGLES VALENTIELS, ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE.

DÉFORMATION DES ANGLES VALENTIELS PAR CYCLISATION.

1° Absorption. — Les recherches que j'ai faites ou dirigées sur les variations d'absorption qui accompagnent la fermeture d'une chaîne, m'ont permis d'analyser et de préciser les causes qui provoquent ces changements d'absorption. Je me suis rapidement rendu compte, d'une part, que les règles proposées par Baly et par Martinet (37) devaient être définitivement écartées et, d'autre part, que le passage d'une chaîne ouverte en une chaîne fermée peut entraîner une modification d'absorption qui n'est explicable ni par un changement dans la structure des chromophores présents, ni par une variation dans leur « couplage », ni encore par une isomérisation.

J'ai été conduit (38) à supposer que ce changement d'absorption constitue l'effet réel de la cyclisation, et qu'il est attribuable à une variation des angles valentiels des atomes qui forment le cycle. Un tel changement ayant sans doute pour effet de modifier les orbitales des électrons de valence et, par suite, leurs périodes de vibration.

C'est à cet *effet réel* de la cyclisation que l'on peut, me semble-t-il, attribuer les différences d'absorption qui apparaissent (voir la fig. 17) entre la cyclopentanone (I) et la cyclohexanone (II) (courbes 1 et 2), entre l'orthoxylène (III) et l'hydrindène (IV) (courbes 3 et 4), entre l'ortho-méthylstyrolène (V) et l'indène (VI) (courbes 5 et 6).



J'avais pensé que si cette hypothèse était exacte, l'importance du phénomène doit être d'autant plus grande que le nombre d'atomes qui forment la chaîne fermée, pour une série donnée est plus faible et, toutes choses égales par ailleurs, il doit diminuer à mesure que les angles valentiels peuvent reprendre leur valeur normale par suite de l'agrandissement du cycle.

C'est bien ce que l'expérience a confirmé. Ayant en effet étudié avec J. Hoch (39) plusieurs séries de corps pouvant être représentés par la formule (VII) nous avons constaté que, lorsque n prend des valeurs croissantes, l'absorption des corps cycliques se rapproche de celle des composés correspondants à chaîne ouverte (VIII), comme on peut le voir sur les diverses figures sur lesquelles sont tracées les courbes d'absorption des corps de quelques-unes des séries étudiées.

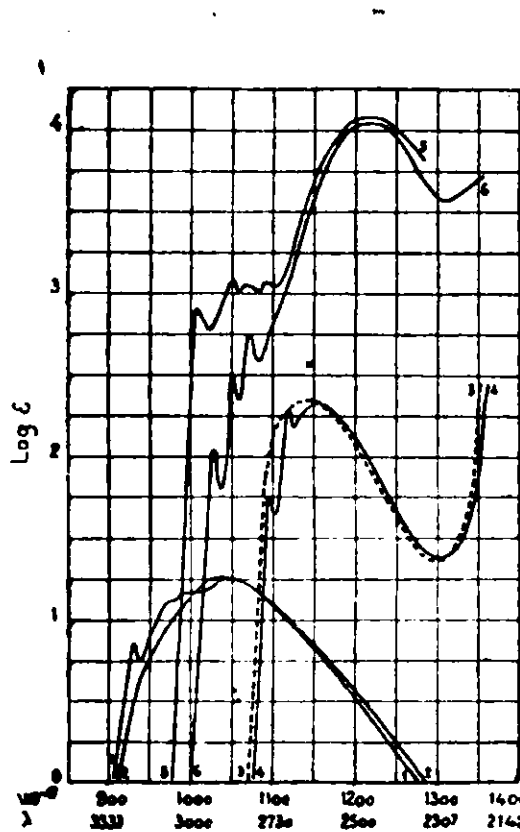
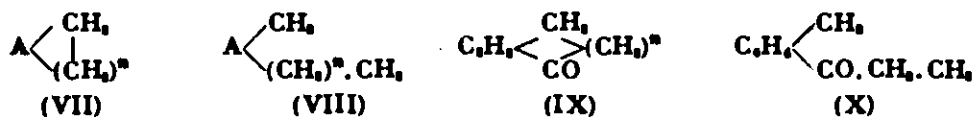


FIG. 17.

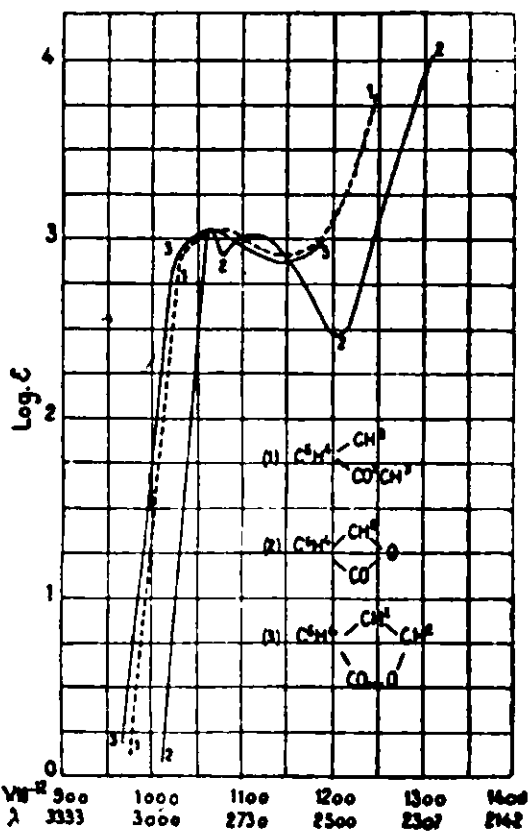


FIG. 18.

Sur la figure 19 se trouvent les courbes : de l'orthométhylpropiophénone (X) (courbe en pointillé), de l'indanone (IX) avec $n = 1$ (courbe 2), de la tétralone (IX) avec $n = 2$ (courbe 3) et celle de la benzosubérone (IX) avec $n = 3$ (courbe 4). Sur la figure 18 sont tracées les courbes de l'orthométhylbenzoate d'éthyle (XI) (courbe 1) et celles des deux premiers termes des lactones (XII) : la phthalide ($n = 1$) (courbe 2) et celle de la lactone α - (β -oxyéthyle)-benzoïque ($n = 2$) (courbe 3).

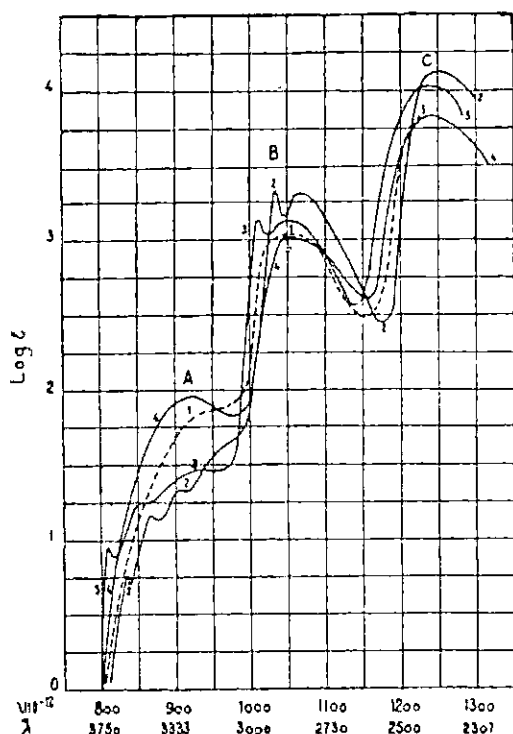
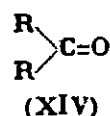
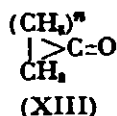
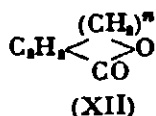
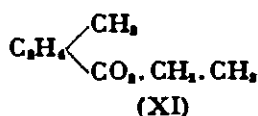


Fig. 19.

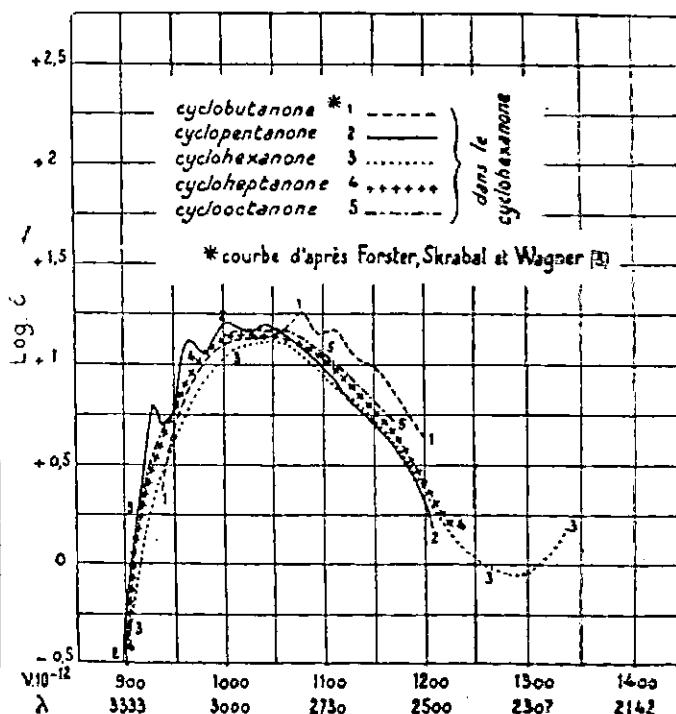
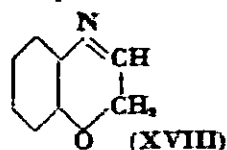
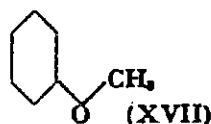
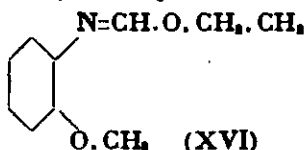
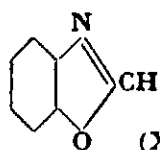


Fig. 20.

Si l'on examine les courbes d'absorption des cyclanones (XIII) tracées sur la fig. 17 et celles mesurées par D. Biquard (40) qui sont contenues dans la fig. 20, on constate qu'il existe une différence très nette dans l'absorption de chacune de ces cétones, et en particulier entre celle des deux premiers termes.

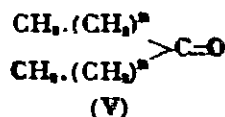
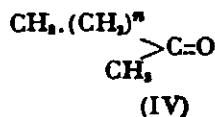
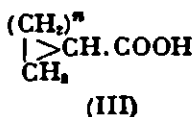
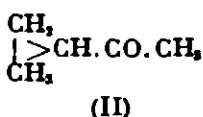
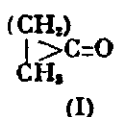
Comme ces composés ne contiennent qu'un groupe fonctionnel, cette différence d'absorption ne peut correspondre qu'à une modification de l'état intérieur du carbonyle, suivant le nombre d'atomes qui forment le cycle et, par suite, suivant la valeur des angles valentiels. La même remarque peut être faite pour les autres séries qui contiennent un chromophore complexe.

La variation d'absorption provoquée par la cyclisation est particulièrement importante lorsque le cycle contient des atomes doublement liés, l'un d'eux étant un atome d'azote. Il arrive même parfois qu'un couplage très notable entre deux chromophores se manifeste dans le composé à chaîne ouverte, alors qu'il disparaît plus ou moins complètement lorsqu'on ferme la chaîne. Il en est ainsi par exemple dans le cas du benzoxazole, dont j'ai avec Ventu (41) étudié l'absorption.



D'après sa formule (XV), ce composé devrait posséder un spectre assez voisin de celui de l'ortho méthoxy-éthoxyméthylène-aniline (XVI), alors que ce spectre se rapproche de celui de l'anisol (XVII) en ce qui regarde la forme et la position de sa bande principale. Par le fait de la cyclisation, le couplage entre le noyau benzénique et le groupe $\text{C}=\text{N}$ est devenu très faible dans le benzoxazole. Si l'on passe du benzoxazole à la phénemorpholine (XVIII), l'absorption se rapproche beaucoup de celle de l'o-méthoxy-éthoxyméthylène-aniline (voir fig. 21).

2° Réactivité chimique. — Les recherches faites en vue d'étudier la variation de réactivité d'une fonction engagée dans une chaîne fermée suivant le nombre des atomes qui forment le cycle sont peu nombreuses. Parmi elles on peut citer celles qui ont été effectuées sur les vitesses de réaction des cétones (I) et (II) et des acides cyclane-carboxylique (III).



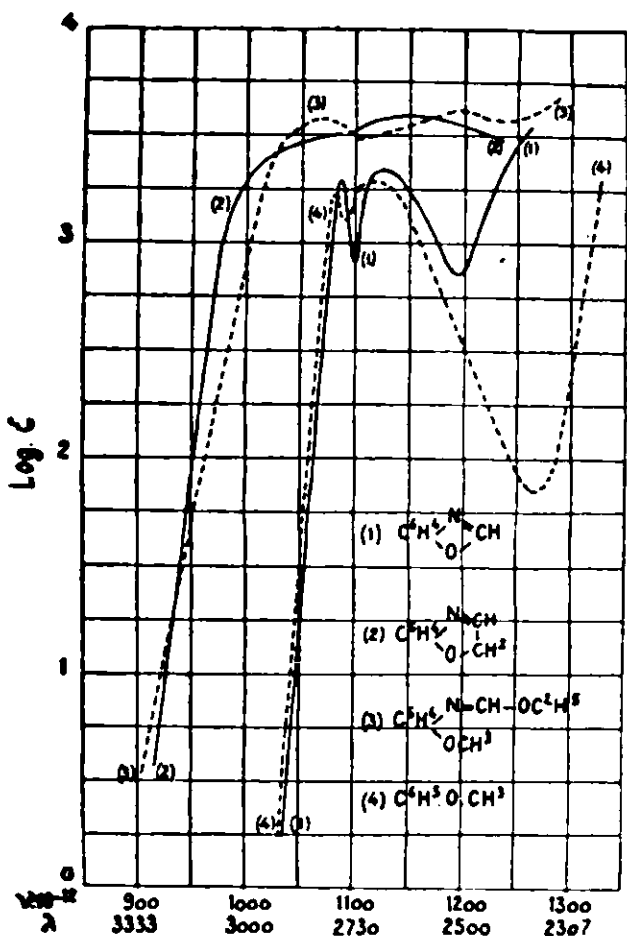


FIG. 21.

Vitesse d'oxydation.

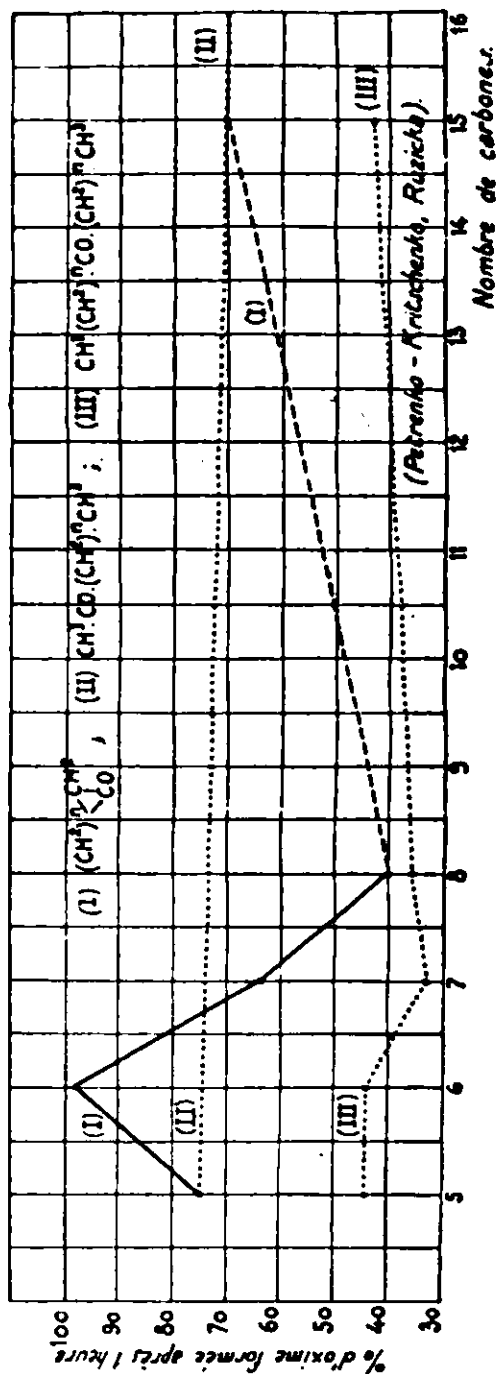


FIG. 22.

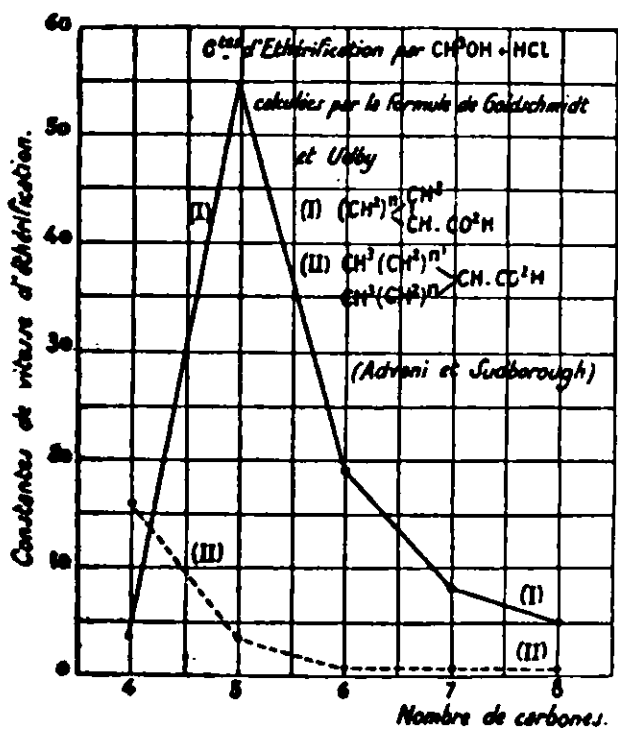


FIG. 23.

Chacune de ces substances ne possède qu'un groupe fonctionnel en sorte que le phénomène peut être étudié dans sa plus grande simplicité. Les résultats obtenus confirment entièrement ce que l'on pouvait prévoir d'après les mesures d'absorption.

Petrenko-Kritschenko (23) avec divers collaborateurs a, le premier, étudié comment varient les vitesses de réaction des cétones (I) et (II) avec les réactifs ordinaires des cétones : hydroxylamine, phénylhydrazine, bisulfite de potassium.

Dans la série (I) il a étudié les termes pour lesquels n est égal à 3, 4, 5 et il a comparé les résultats ainsi obtenus avec ceux que donnent les mêmes mesures effectuées sur les cétones à chaîne ouverte (IV) et (V) à même nombre d'atomes de carbone.

Les proportions de cétone qui en une heure se combine avec les divers réactifs sont indiquées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

0/0 de cétone transformée en 1 heure

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}=\text{O}$	$\text{CH}_3 < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
NH_4OH	61,8	90,0	44,2	9,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$	42,3	39,7	25,9	5,6
SO_2KH	7,9	35,0	4,8	0
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
NH_4OH	57,9	36,3	31,4	33,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$	11,0	10,0	7,5	15,9
SO_2KH	1,8	2,6	0	2,7

(Petrenko-Kritschenko).

Ayant observé que les cétones cycliques ont une réactivité plus élevée que celle des cétones aliphatiques à même nombre d'atomes de carbone, Petrenko-Kritschenko, pour expliquer ce fait, avait émis l'opinion que, dans les cyclanones les atomes de carbone qui forment le cycle se trouvent plus éloignés de la sphère d'action du carbonyle alors que, dans le cas des cétones à chaîne ouverte, cette chaîne peut venir au voisinage de la fonction et la protéger contre l'approche des molécules de réactif.

Si cette hypothèse était exacte, la réactivité du carbonyle des cétones (I) devrait diminuer régulièrement à mesure que le nombre des atomes qui forment le cycle augmente et tendre vers celle des cétones à carbonyle central (V). De plus, la cétone (II) devrait avoir des vitesses de réaction plus élevées que l'isopropylméthylcétone. Or, il n'en est rien. La vitesse avec laquelle la fonction cétone se combine avec NH_4OH et SO_2KH augmente de façon importante quand on passe de la cyclopentanone à la cyclohexanone, puis diminue pour la cétone en C₇; de plus, les vitesses de réaction de (II) sont beaucoup plus faibles que celles de l'isopropylméthylcétone.

Plus récemment, Ruzicka et Buijs (24) ont étudié les vitesses d'oximation des cyclanones (I) possédant 5, 6, 7, 8 et 15 atomes dans leur cycle, ainsi que celles des méthylcétones (IV) et des cétones à carbonyle central (V) en faisant varier les conditions expérimentales (solvants, dilution...). Ces auteurs trouvent que la vitesse d'oximation de la cyclopentanone est très voisine de celle de la méthylpropylcétone et très inférieure à celle de la cyclohexanone. Cette vitesse diminue progressivement quand on passe de la cyclohexanone à la cycloheptanone et de cette cétone à la cyclooctanone. La réactivité de cette dernière substance vis-à-vis de NH_4OH se rapproche de celle de la dipropylcétone. Enfin la cyclopentadécانونne possède sensiblement la même vitesse de réaction que la méthyltétradécylcétone (voir la fig. 22).

Ces résultats confirment ceux obtenus par Petrenko-Kritschenko et conduisent aux mêmes conclusions.

L'étude des vitesses d'éthérification des acides cyclanecarboxyliques (III) a été effectuée par Advani et Sudborough (42), en traitant ces acides par de l'alcool éthylique à 25° et en utilisant HCl comme catalyseur. Ils ont également mesuré les vitesses d'éthérification des acides à chaîne ouverte possédant le même nombre d'atomes de carbone. Les constantes de vitesse ont été calculées à l'aide de la formule de Goldschmidt et Udby; elles se trouvent réunies dans le tableau V.

Bien que dans ces composés la fonction acide ne fasse pas partie intégrante du noyau les variations observées dans leurs vitesses d'éthérification, suivant le nombre d'atomes qui forment le cycle, présentent la même allure que celles qui ont été constatées pour les cyclanones. Ici encore les vitesses de réactions ne varient pas dans un même sens à mesure que le nombre de chaînons du cycle augmente.

TABLEAU V.

Constantes d'éthérification E. 10⁴.

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
E ₁	3,24	54,4	19,6	8,12	4,99
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{H} \end{array}$
E ₂	15,6	8,84	0,81	0,81	0,81
E ₁ /E ₂	0,21	14,1	68,1	26,2	16

(Advani et Sudborough).

Très faible dans le cas de l'acide en C₄, la constante de vitesse, s'élève de façon très importante pour l'acide cyclobutanecarboxylique, puis diminue progressivement quand le nombre de CH₂ qui forment le cycle augmente (voir fig. 2).

Si l'on compare ces vitesses de réaction à celles des acides acétiques disubstitués, possédant respectivement le même nombre d'atomes de carbone, on constate que l'acide cyclopropanecarboxylique s'éthérifie beaucoup plus lentement que l'acide diméthylacétique. Pour tous les autres termes c'est l'inverse qui se produit. Le rapport des constantes de vitesse E₁, E₂ entre les deux séries d'acides augmente jusqu'à l'acide en C₄ puis diminue progressivement pour les deux termes suivants (voir le tableau).

Ainsi que cela a été fait pour expliquer la réfringence et l'effet Raman des composés éthyléniques, si l'on admet que cette fonction est constituée par un cycle formé de deux carbones, on doit considérer l'acide acrylique comme étant le premier terme des acides cyclanecarboxyliques. En conséquence le phénomène observé dans le cas de l'acide cyclopropanecarboxylique doit se retrouver en plus important dans l'acide acrylique, puisque les angles valentiels subissent une déviation plus grande. C'est bien ce que l'on observe; alors que le rapport des constantes de vitesse entre l'acide cyclopropane carboxylique et l'acide diméthylacétique est de 0,21, il est de 0,03 entre l'acide acrylique et l'acide propionique (acide à chaîne ouverte).

En définitive : l'effet réel de la cyclisation, c'est-à-dire le changement d'absorption qui ne peut être attribué à une modification soit dans la structure, soit dans le « couplage » des chromophores présents et que l'on doit considérer comme étant dû à une déformation des angles valentiels, correspond à une variation dans l'état intérieur des fonctions présentes sur la chaîne. Il s'ensuit, que toute fonction faisant partie intégrante d'une chaîne fermée ou bien qui se trouve liée directement à cette chaîne aura une réactivité différente de celle qu'elle possède dans la chaîne ouverte si le passage de la chaîne ouverte à la chaîne fermée est accompagnée d'un changement d'absorption.

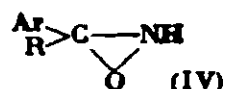
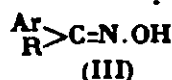
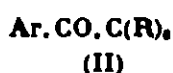
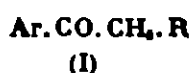
C'est bien ce que la mesure des vitesses de réaction des composés étudiés a entièrement vérifié.

DÉFORMATION DES ANGLES VALENTIELS PAR EFFET STÉRIQUE.

1° Absorption. — L'étude de certains composés à chaîne ouverte m'a montré que d'autres causes que la fermeture d'une chaîne peuvent donner lieu à des variations d'absorption lesquelles, comme dans le cas de la cyclisation, ne peuvent s'expliquer que par une déformation des angles valentiels.

Il en est ainsi, en particulier, lorsque l'on introduit certains radicaux au voisinage d'un groupe fonctionnel soit en α s'il est engagé sur une chaîne grasse, soit en ortho s'il est fixé sur un noyau aromatique.

J'avais observé avec M^{me} Grumez (43) puis avec M^{me} Bruzeau (44) qu'il existe une différence d'absorption très importante entre les oximes des acétophénones (I) d'une part et celles des triacétylacétophénones (II) d'autre part et nous étions arrivées à cette conclusion que les oximes peuvent non seulement posséder la structure (III) seule généralement admise depuis longtemps (structure qui prévoit dans certains cas l'existence de deux stéréoisomères) mais aussi une forme dont le spectre correspond à celui d'une substance pour laquelle le carbone qui se trouve lié au radical aromatique est saturé (l'absorption de ces oximes est semblable à celle de C₆H₅CH₂·O·NH₂, voir fig. 25).



Ces deux séries d'oximes avaient été désignées respectivement par les noms de forme « absorbante » et de forme « transparente ». Ajoutons que la différence d'absorption entre les deux séries d'oximes est beaucoup trop importante pour qu'elle puisse être attribuée à une stéréoisomérisie *cis* et *trans*.

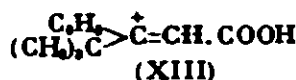
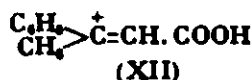
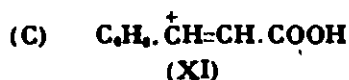
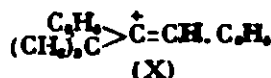
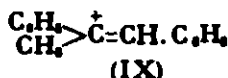
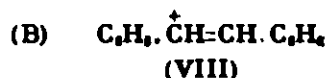
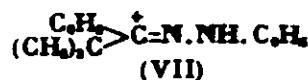
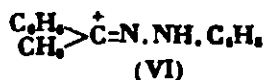
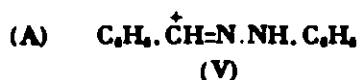
Je fus ainsi conduite à attribuer à la forme « transparente » la formule iso-oxime (IV) proposée jadis par Beckmann et depuis longtemps abandonnée faute d'avoir pu être démontrée (la forme nitrosée n'avait pas été retenue pour des raisons d'ordre chimique).

L'existence de la forme iso-oxime fut confirmée par les travaux de M. et M^{me} Freymann (45) qui, ayant à ma demande étudié l'absorption (en solution ou à l'état liquide) de ces mêmes oximes dans le proche infra-rouge, constatèrent la présence, dans les spectres des oximes « transparentes », de la bande du groupe NH, lequel ne peut exister que si ces substances possèdent la formule (IV) (on ne trouve pas trace de ces bandes dans le spectre infra-rouge des oximes « absorbantes »).

Cependant, selon ces déterminations, la quantité de la forme iso-oxime, dans les corps étudiés est relativement faible et ne dépasse pas 30 0/0 alors que d'après leurs spectres ultra-violet, les solutions de ces mêmes substances devraient contenir au moins 80 0/0 de cette forme.

J'ai alors entrepris des recherches afin de connaître si les faits observés dans le cas des triacylacétophénone-oximes se manifestent dans d'autres séries, c'est-à-dire, si la présence de radicaux très ramifiés au voisinage d'un groupe fonctionnel peut modifier ou même supprimer le « couplage » de cette fonction avec une fonction voisine.

Parmi ces recherches je citerai celles qui ont été faites sur les phénylhydrazones (A), avec M. J. Hoch et M. Martynoff (46), sur les stilbènes (B) et sur les acides cinnamiques (C), avec J. Hoch (47).



Si dans la benzaldéhyde-phénylhydrazone (V), le stilbène (VIII), l'acide cinnamique (XI) on remplace l'H fixé sur le carbone $\overset{\cdot}{\text{C}}$ par un groupe CH_3 , on doit s'attendre à ce que cette substitution soit accompagnée d'un changement d'absorption puisqu'elle a lieu sur le chromophore. En fait cette variation est notable mais elle n'est pas très importante (voir les fig. 24, 26, 27).

Par contre, si dans chacune de ces substances on remplace les hydrogènes du radical CH_2 (qui ne fait pas partie du groupe fonctionnel) par des CH_3 , formant ainsi un groupe pseudobutyle, il se produit un changement d'absorption considérable comme on peut le voir sur les figures qui contiennent respectivement pour chacune des séries (A), (B), (C) les courbes du dérivé non substitué, celle du dérivé méthylé et enfin celle du composé possédant un groupe pseudobutyle.

Les résultats ainsi obtenus montrent que le phénomène observé dans le cas des oximes est général et que la présence d'un radical butyle tertiaire sur un groupe fonctionnel est susceptible de modifier ou même de supprimer le « couplage » entre cette fonction et le noyau aromatique auquel elle se trouve liée.

On pouvait dès lors se demander si la présence d'un carbone quaternaire au voisinage de la fonction n'était pas responsable de la variation d'absorption observée.

Cette hypothèse a été écartée en premier lieu pour la raison que, avec M^{me} Bruzeau nous avons isolé deux oximes isomères dérivant de la

L'étude de l'absorption des benzocyclanone-oximes, effectuée avec Hoch, (48), confirme de façon tout à fait intéressante l'hypothèse selon laquelle la déformation des angles valentiels peut être produite soit par la fermeture d'une chaîne, soit par la variation dans le nombre des atomes qui forment le cycle, soit encore par la présence de radicaux à chaîne très ramifiée.

Dans la propiophénone-oxime (XIV) il se produit un couplage important entre le noyau aromatique et la fonction oxime (voir la fig. 28). Si sur le carbone en α vis-à-vis de la fonction on remplace deux hydrogènes par deux groupes méthyle (XV) ce

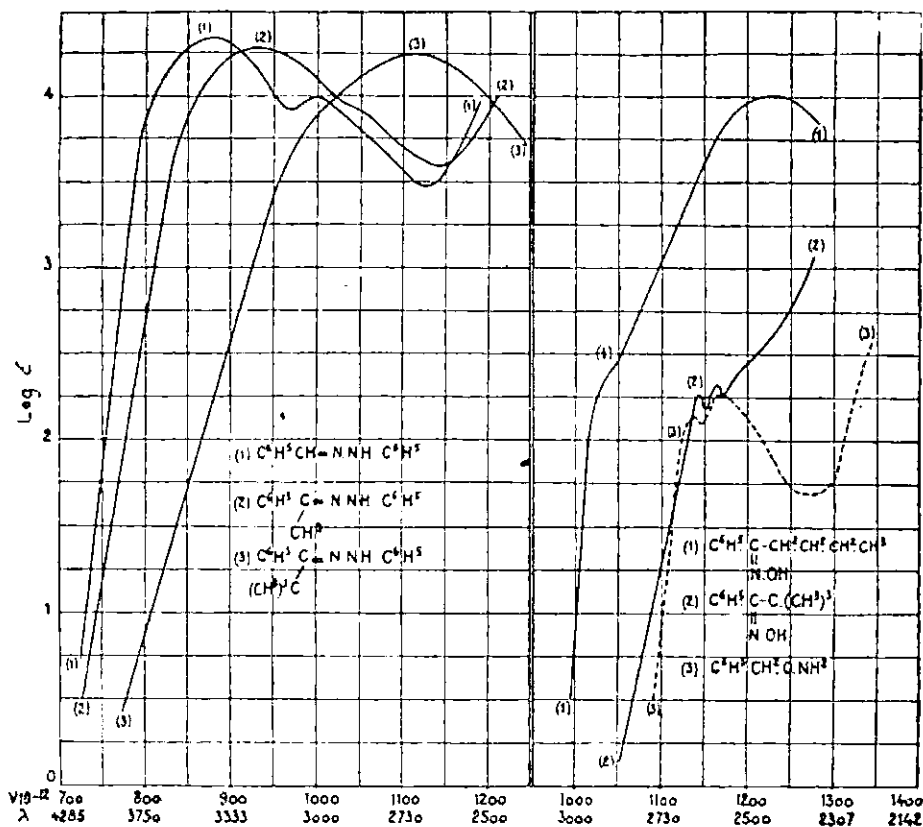


FIG. 24.

FIG. 25.

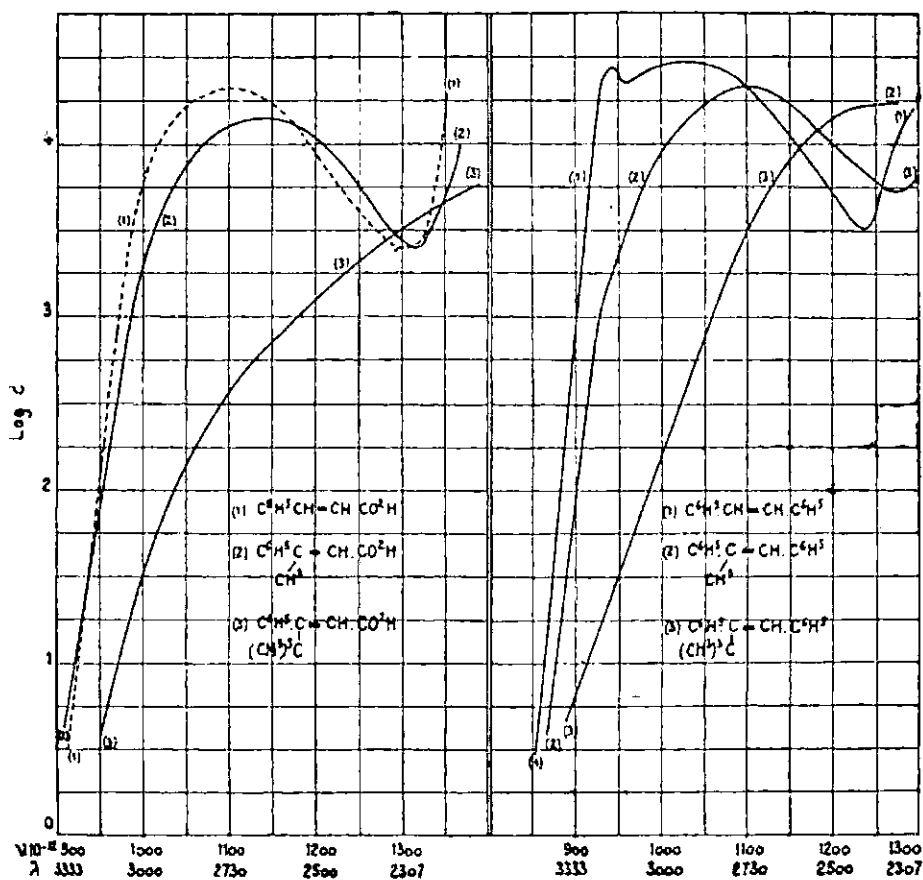
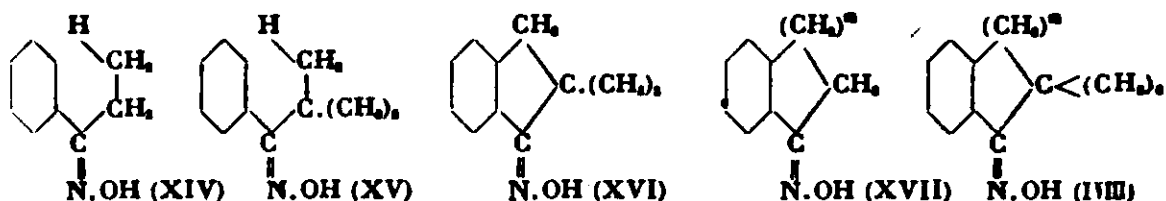


FIG. 26.

FIG. 27.

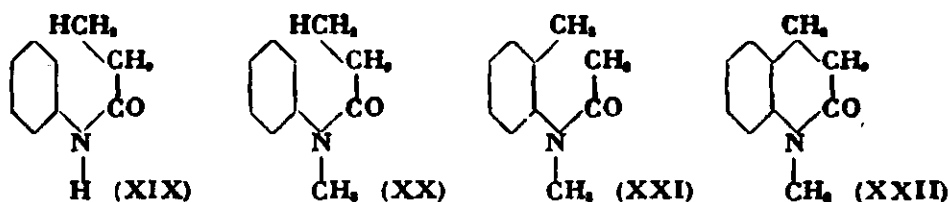
couplage devient très faible. La triméthylacétophénone oxime possède en effet, en ce qui regarde la partie la plus proche du visible, sensiblement la même absorption que le toluène.



Si par fermeture de la chaîne on passe de (XV) à (XVI), le couplage qui avait pratiquement été supprimé par la ramification de la chaîne se manifeste à nouveau de façon intense. Le spectre de la diméthylindanone oxime (XVI) est tout à fait différent de celui de la triméthylacétophénone oxime (voir la fig. 28). Il apparaît donc que la simple soudure de la chaîne provoque l'isomérisation de la forme « transparente » en forme « absorbante ».

Lorsque dans les combinaisons cycliques (XVII) et (XVIII) on modifie la valeur des angles valentiels en augmentant le nombre de CH_2 présents dans le cycle, le phénomène reprend la même allure que dans la série à chaîne ouverte, c'est-à-dire que les cétoximes non substitués (XVII) ont la forme « absorbante » et les cétoximes disubstitués (XVIII) ont la forme « transparente » (Voir les fig. 29, 30 et 31).

De tels exemples se rencontrent dans d'autres séries. C'est ainsi que comme nous l'avons constaté avec D. Biquard (49) si l'on passe de l'anilide (XIX), dans laquelle l'influence mutuelle qui s'exerce entre le noyau et la fonction se traduit par un « couplage » important, à son dérivé N méthylé il se produit une diminution très notable d'absorption (voir la fig. 32), ce qui correspond à une disparition presque complète du couplage.



Si l'on ferme la chaîne, soit en partant de (XX), soit en partant de (XXI) ce qui donne la cétotétrahydroquinoléine (XXII), le spectre change à nouveau : il se produit une élévation de l'intensité d'absorption accompagné d'un fort effet bathochrome, ce qui indique l'existence d'un couplage énergétique.

Ici encore, l'influence mutuelle des chromophores, qui avait été très diminuée par l'introduction d'un groupe méthyle sur l'azote (ce que l'on peut, tout au moins en grande partie attribuer à une déformation des angles valentiels), se manifeste à nouveau de façon très intense lorsque l'on provoque un changement dans la valeur des angles valentiels.

ABSORPTION, RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ET CONFIGURATION SPATIALE.

STÉRÉOISOMÉRIE *cis* ET *trans*.

Il semble possible d'étendre les conceptions précédentes aux cas où les variations dans l'état intérieur des corps sont provoquées non pas par des influences qui se transmettent le long de la chaîne, mais par des actions électrostatiques qui s'exercent dans l'espace et que l'on puisse expliquer également les différences de réactivité chimiques et d'absorption des stéréoisomères par des déformations d'angles valentiels.

L'étude de l'absorption de quelques acides éthyléniques et de quelques dérivés halogénés *cis* et *trans* conduit V. Henri et Erréra (50) à énoncer la loi suivante : « Le dérivé *trans* absorbe toujours plus que le dérivé *cis* ». Cette règle est loin de se vérifier ainsi que cela a été établi par Bruylants (51) et par Castille (52) et, en collaboration avec J. Hoch (53), par moi-même. La différence d'absorption entre les deux isomères d'un même couple est généralement faible. Elle consiste en un déplacement des bandes sans que leur forme subisse de changement important.

Si l'analyse spectrale ne permet pas actuellement de fixer la structure des stéréoisomères, elle a du moins mis en évidence un fait intéressant : les deux isomères n'ont pas le même état intérieur.

Il reste à discuter à quoi est due cette différence d'absorption entre par exemple, les acides maléique (I) et fumarique (II).



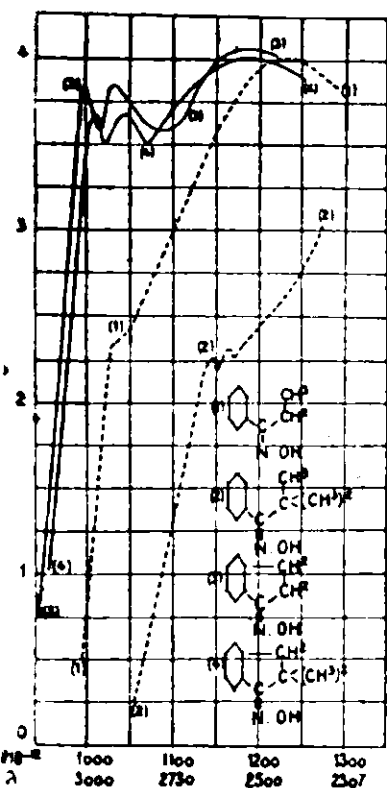


FIG. 28.

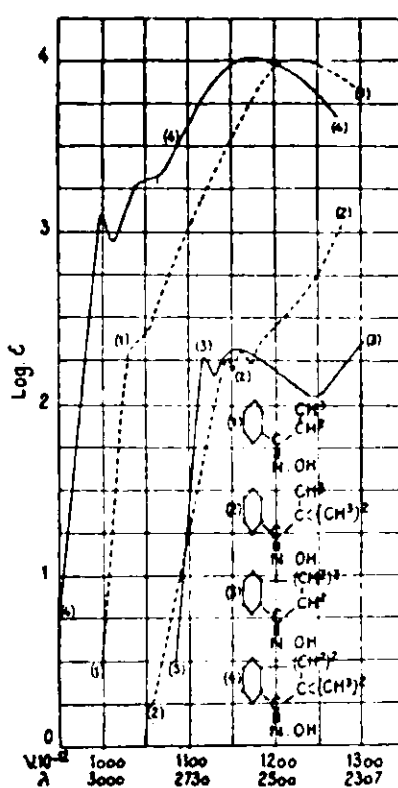


FIG. 29.

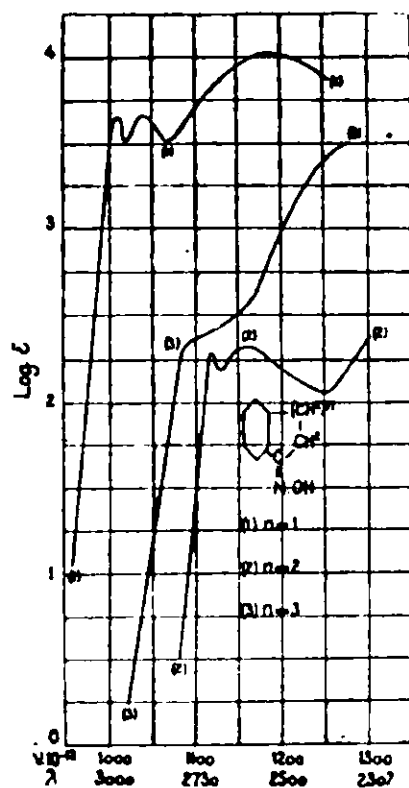


FIG. 31.

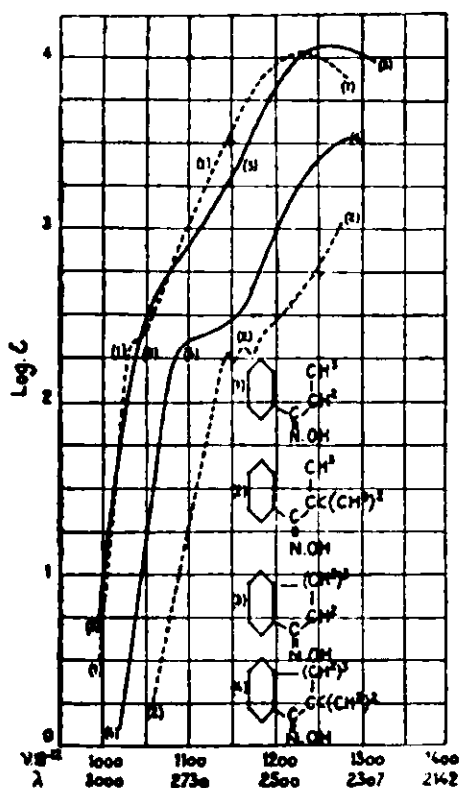


FIG. 30.

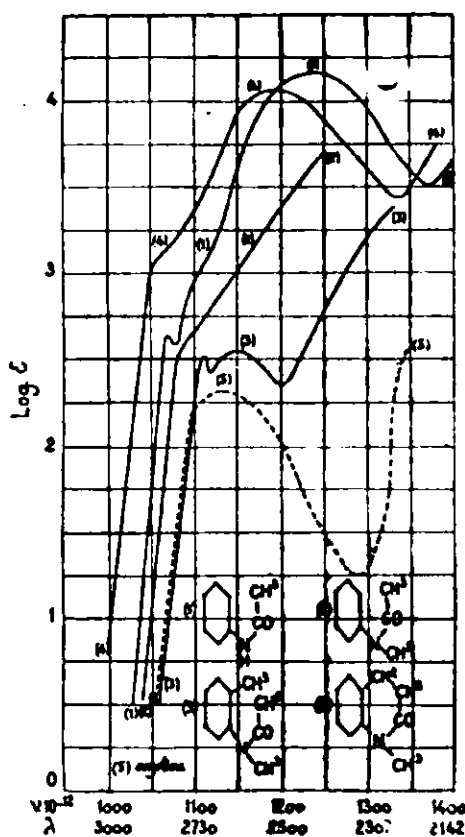


FIG. 32.

L'influence des carboxyles et des hydrogènes en tant que s'exerçant le long de la chaîne ne doit subir aucune modification quand on passe de (I) à (II) puisque la distance qui les sépare sur la chaîne est la même dans les deux cas. De même l'interaction de COOH et de H, liés au même atome de carbone, doit être identique pour les deux isomères.

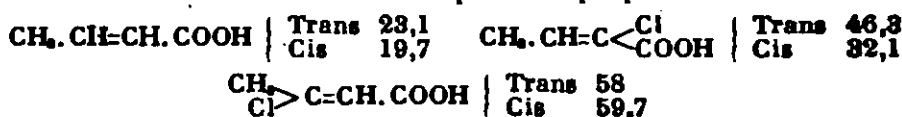
Il ne reste alors plus, comme cause de la différence d'absorption entre (I) et (II) qu'une influence réciproque entre les atomes et les radicaux présents s'exerçant

dans l'espace. Il me semble raisonnable d'admettre qu'il s'exerce une attraction (ou une répulsion) électrostatique entre les groupes qui sont en position *cis* et que cette interaction a pour conséquence de modifier les angles des liens valentiels libres des deux carbones éthyléniques (les mesures de moments électriques de dérivés éthyléniques ont montré que ces angles pouvaient atteindre 120°).

Il en résulte non seulement une modification de l'état intérieur des carboxyles mais aussi de la fonction éthylénique. En sorte que l'absorption et la réactivité chimique de la molécule doit, dans cette hypothèse, varier non seulement suivant les positions dans l'espace des substituants sur les carbones doublement liés, mais encore suivant leur nature.

On doit donc s'attendre à ce que, dans une même série, et pour un type de réaction donné, les variations d'absorption et de réactivité chimique se fassent généralement dans un même sens quand on passe du dérivé *cis* au *trans*; mais que si l'on vient à changer, soit le type de réaction, soit la nature de l'un ou de l'autre des substituants, la réactivité de chacun des isomères varie en sens inverse. C'est bien ce que l'expérience confirme.

C'est ainsi, par exemple, que les vitesses d'éthérification des acides crotoniques et de leurs dérivés α halogénés sont plus élevées pour l'isomère *trans* alors que c'est l'inverse quand l'atome d'halogène se trouve en β , comme l'ont montré Michael et Ecbelin (54). En traitant ces composés par CH_3OH pendant 13 heures ces savants ont obtenu les résultats suivants pour les proportions d'esters formés.



Il en est de même dans la série cinnamique. Les proportions d'éthers formés par CH_3OH à 15° en présence de ClH après 30 minutes (colonne I) ainsi que les constantes de vitesse d'éthérification dans les mêmes conditions des acides cinnamiques halogénés sont d'après Sudborough (55) (56) et ses collaborateurs les suivantes (colonne II):

TABLEAU VI.

I		II	
Acides cinnamiques		Acides cinnamiques halogénés	
Trans 91,5 0/0	Trans α Cl { 0,101	α Br { 0,075	α Cl { 0,855
Cis 89,73	Cis α Cl { 0,028	α Br { 0,0096	α Cl { 0,871
			α Br { 0,885
			α Br { 0,419

Il est toutefois nécessaire de faire certaines réserves en ce qui concerne ces résultats étant donné la facilité avec laquelle ces substances subissent des stéréomutations.

DIASTÉRÉOISOMÈRES.

On sait que si l'on supprime la liaison éthylénique des corps (I) et (II) en fixant sur chacun des atomes de carbone doublement lié à un radical ou un élément monovalent (autre que H ou COOH), on peut obtenir deux diastéréoisomères (un racémique et un inactif par nature si l'on fixe deux éléments ou deux radicaux identiques et deux racémiques s'ils sont différents). C'est ainsi qu'en fixant deux R sur (I) et (II) on obtient un racémique (III) et un inactif par nature (IV):



L'étude des spectres d'absorption de quelques couples de tels isomères effectués par Stewart (57), Byk (58) et, de mon côté avec D. Biquard (59) a permis de montrer que ces isomères ont des absorptions différentes. La variation d'absorption entre les deux isomères d'un même couple est semblable à celle que l'on observe dans le cas des stéréoisomères éthyléniques mais elle est plus faible.

L'explication proposée pour rendre compte des différences d'absorption entre deux stéréoisomères éthyléniques peut être invoquée pour justifier celles des diastéréoisomères et les conséquences que l'on peut en tirer en ce qui concerne leur comportement chimique sont identiques.

Dans la série cyclanique G. Vavon et ses collaborateurs (60) ont étudié les vitesses d'éthérification d'un certain nombre d'alcools secondaires. M. Vavon a pensé pouvoir appliquer la théorie de l'« empêchement stérique » à la détermination de la structure des isomères *cis* et *trans* de cette série en admettant que, dans le cas des alcoylcyclanols, lorsque la fonction et le radical alcoyle sont en position *cis* l'effet stérique est dominant, en sorte que les vitesses de réaction de l'isomère *cis* doivent être plus faibles que celles du composé *trans*.

Comme les substances étudiées ont une même fonction alcool secondaire, et possèdent seulement un radical alcoyle sur la chaîne, l'influence de ces deux substituants doit être de même nature. On devait donc effectivement s'attendre à

ce que la réactivité chimique varie dans un même sens quand on passe d'un isomère à l'autre.

Toutefois si, même dans une telle série, on compare seulement les termes pour lesquels le radical alcoyle occupe la position α vis-à-vis de la fonction, on constate que suivant les conditions expérimentales, suivant le radical, suivant enfin le nombre d'atomes qui forment le cycle, la réactivité de l'isomère *cis* peut devenir plus grande que celle du dérivé *trans*, ainsi que le montrent les résultats obtenus en mesurant le temps nécessaire (en heures) pour estérifier 20 0/0 d'alcool par l'acide acétique.

	Avec catalyseur			Sans catalyseur		
	Cis	Trans	T	Cis	Trans	T
α - Méthylcyclohexanol	2,5	2,0	89*	8,5	9,5	100*
α - Propylcyclopentanol	2,3	1,6	—	3,5	4,5	—
α - Propylcyclohexanol	5,2	3,2	—	12,9	19,0	—

Influence du catalyseur. — En présence du catalyseur l' α -méthylcyclohexanol *trans* s'estérifie plus rapidement que son isomère alors que sans catalyseur c'est l'inverse qui se produit. Il en est de même pour l' α -propylcyclopentanol.

Influence du radical alcoyle. — Sans catalyseur l' α -méthylcyclohexanol *cis* s'estérifie plus rapidement que son isomère *trans* alors que, dans les mêmes conditions, l' α -propylcyclohexanol *cis* s'estérifie plus lentement que le *trans*.

Influence des angles valentels. — L' α -propylcyclopentanol *cis* s'estérifie plus rapidement que le *trans*, alors que pour l' α -propylcyclohexanol c'est que le *trans* qui réagit plus rapidement.

Enfin on peut encore signaler le fait que la vitesse d'estérification du monoester de l'acide α,α' -diméthylsuccinique est plus élevée pour l'isomère *cis*.

- (1) H. STAUDINER, *Die Ketene*, Stuttgart, 1912, 98. — (2) V. HENRI, C. R., 1914, 158, 1979. — (3) V. HENRI, *Etudes de Photochimie*, Gauthier-Villars, 1919, 187. — (4) D. RADULESCU, *Bull. Soc. des Sciences*, Cluj., 1928, 4, 292. — (5) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 289. — (6) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, C. R., 1928, 189, 1301. — (7) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, Masson, 1936, 8, 118. — (8) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 289. — (9) V. HENRI, *Etudes de Photochimie*, Gauthier-Villars, 1919, 93. — (10) A. HANTZCH et E. SCHARF, *Ber.*, 1913, 46, 3570. — (11) H. LEY et G. PFEIFFER, *Ber.*, 1921, 54, 363. — (12) P. O. RICH, *Proc. Royal Soc.*, 1914, A, 91, 76. — (13) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 824. — (14) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, D. BIGNARD et M. GRUNFELD, C. R., 1930, 190, 1196. — (15) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et P. AMAOAT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 108. — (16) M. GRUNFELD, *Ann. Chim.*, 1933, 80, 304. — (17) N. MENSCHUTKIN, *Ann. Chim.*, 1880, 80, 289; 1881, 83, 14; 1883, 80, 81. — (18) N. MENSCHUTKIN, *Ber.*, 1897, 80, 2775; *Bull. Soc. Chim. France*, 1900, 84, 885. — (19) J. J. SUDBOROUGH et J. M. GITTINS, *J. Chem. Soc.*, 1908, 98, 210. — (20) B. V. BHIDE et J. J. SUDBOROUGH, *J. Ind. Inst. Scienc.*, 1925, A, 3, 89. — (21) H. GOLDSCHMIDT et O. UDEY, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1907, 80, 728. — (22) A. MICHAEL, *Ber.*, 1909, 42, 310. — (23) P. PETRENKO-KRITSCHENKO et S. LORDKIPANIDZE, *Ber.*, 1901, 84, 1702; P. PETRENKO-KRITSCHENKO et W. KANTSCHER, *Ber.*, 1906, 89, 1452. — (24) L. RUZICKA et J. B. BUIJS, *Helv. Chem. Acta*, 1932, 15, 8. — (25) S. REICH, R. VAN WICK et C. WÄLLE, *Helv. Chem. Acta*, 1921, 4, 242. — (26) E. CALVET, C. R., 1931, 197, 1569. — (27) V. HENRI, *Etudes de Photochimie*, Gauthier-Villars, 1919. — (28) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 289. — (29) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Ann. Chim.*, 1932, 17, 207; *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 824. — (30) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et D. AMAOAT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 51, 965. — (31) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et L. LABAUNE, *Ann. Chim.*, 1931, 16, 303. — (32) J. J. SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 1227; J. J. SUDBOROUGH et J. M. GITTINS, *J. Chem. Soc.*, 1909, 95, 315; E. R. THOMAS et J. J. SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 317. — (33) A. VAN CAUWENBERGHE, Thèse de Doctorat, Paris, 1935. — (34) J. SORDES, Thèse de Doctorat, Paris, 1933. — (35) N. H. PALOMAA, *Ann. Ac. Scient. Fenniae*, 1914, A, 5, N° 4, 1. — (36) N. H. PALOMAA, *Ann. Ac. Scient. Fenniae*, 1918, A, 4, N° 0, 1. — (37) J. MARTINET, *Couleur et Constitution Chimiques*, Doin, 1924. — (38) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, Masson, 1936, 8, 89. — (39) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 8, 327 et 1376. — (40) D. BIGNARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, 894. — (41) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et V. VANTU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 8, 1165. — (42) G. D. ADVANI et J. J. SUDBOROUGH, *J. Ind. Inst. Scienc.*, 1923, 8, 41. — (43) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et M. GRUNFELD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, 58, 753. — (44) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et M. BRUZEAU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, 58, 135. — (45) M. et R. FREYMAN, C. R., 1936, 808, 312. — (46) M^{oo} P. RAMART-LUCAS, J. HOCH et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 481. — (47) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH (recherches inédites). — (48) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, 848. — (49) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et D. BIGNARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 8, 1383. — (50) V. HENRI et J. ERRERA, C. R., 1925, 180, 2049; 181, 548. — (51) P. BRUYLANTS et A. CASTILLE, *Bull. Acad. Royal Belg. Classe Sc.*, 1927, 18, 767. — (52) A. CASTILLE, *Bull. Acad. Royal Belg. Classe Sc.*, 1930, 18, 811. — (53) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Ann. Chim.*, 1930, 18, 385. — (54) A. MICHAEL et K. J. GIESLIN, *Ber.*, 1909, 42, 817. — (55) J. J. SUDBOROUGH et L. L. LEYD, *J. Chem. Soc.*, 1898, 78, 81. — (56) J. J. SUDBOROUGH et D. J. ROBERTS, *J. Chem. Soc.*, 1905, 87, 1840. — (57) A. W. STEWART, *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, 1537. — (58) A. BYK, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1907, 91, 1. — (59) M^{oo} P. RAMART-LUCAS et D. BIGNARD, C. R., 1932, 194, 186. — (60) G. VAVON, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, Masson, 1935, 8, 981.

SIXIÈME RAPPORT

DE LA COMMISSION DES ATOMES

DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

(1941-1942)

Président : F. W. ASTON.

Membres : N. BOHR, O. HAHN, W. D. HARKINS, F. JOLIOT, B. S. MULLIKEN, M. L. OLIPHANT.

Du fait de l'impossibilité de procéder à une publication en 1941, le présent rapport embrasse une période double de la normale. On propose d'apporter les modifications ci-après à la Table des Isotopes.

HÉLIUM. — On a pu établir, au moyen du cyclotron, qu'il existe dans la nature un isotope stable, de masse 3 (1). L'abondance en est très faible, et on l'estime à 10⁻⁷ 0/0 environ.

SOUFRE. — Il y a lieu de supprimer les parenthèses indiquant le doute au point de vue de l'existence de l'isotope extrêmement rare 36.

NICKEL. — Straus (2) et Valley (3) ont, à présent, publié deux analyses électrométriques complètes. Les résultats en sont reproduits ci-dessous, en même temps que ceux des observations photométriques originales (4) :

Nombre de masse	58	60	61	62	64
Aston (1935).....	67.5	27.0	1.7	8.8	?
Straus	62.8	29.5	1.7	4.7	1.3
Valley	67.4	26.7	1.2	8.8	0.88

Le travail de Valley a été approuvé par Bainbridge. Les chiffres qu'il donne sont en meilleur accord avec les résultats obtenus par photométrie, et aussi avec la masse atomique chimique, que ceux donnés par Straus. Les deux observateurs sont d'accord pour trouver que 61 est 1,3 fois plus abondant que 64. Ceci concorde bien avec les spectres de masse précédemment obtenus par Dempster (5) et aussi avec ceux observés tout d'abord par Aston (et réexaminés) et d'où les chiffres précédents avaient été déduits; mais cela est en contradiction avec les paraboles d'après lesquelles Lub (6) a conclu que 61 se trouve « par rapport à 64 comme 1 : 10 ». On a, actuellement, adopté les chiffres de Valley.

COBALT. — L'existence d'un isotope stable 57 ayant été, pour maintes raisons, mise en doute, Mitchell, Brown et Fowler (7) ont analysé CoCl₂, au moyen d'un spectromètre de masse. Il ressort des résultats auxquels ils sont arrivés que 57 ne peut exister, même dans la proportion de 1 pour 30.000 de 59. Comme, dans la spectrométrie de masse, les indices de l'absence l'emportent de loin sur ceux de la présence, il y a lieu désormais de considérer le cobalt comme un élément simple.

MOLYBDÈNE. — Des mesures électrométriques de cet élément ont été exécutées par Valley (8). On propose l'adoption des pourcentages ci-après, qu'il estime exacts à 1 0/0 près :

Nombre de masse	92	94	95	96	97	98	100
Abondance	14.9	9.40	16.1	16.6	9.65	24.1	9.25

Ces valeurs ne s'écartent que dans une proportion satisfaisante de celles obtenues par Mattauch et Lichtblau, par la méthode photométrique, et adoptées dans le Rapport précédent; il en est de même si l'on considère les valeurs originales données par Aston; les chiffres de Valley se tiennent sensiblement entre ces deux séries de valeurs.

RHODIUM. — L'existence de l'isotope rare 101 du rhodium est l'objet, de nombreuses objections du même ordre que celles que l'on a faites à propos du cobalt, et qui ont été signalées plus haut. On considère donc cette existence comme douteuse et on ne mentionnera cet isotope qu'entre parenthèse, jusqu'à ce que de nouveaux résultats expérimentaux soient obtenus.

(1) L. W. ALVAREZ et R. CORNOO, *Phys. Rev.*, 1939, 56, 879. — (2) H. A. STRAUS, *Phys. Rev.*, 1941, 59, 430. — (3) G. E. VALLEY, *Phys. Rev.*, 1941, 59, 886. — (4) F. W. ASTON, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1935, 149, 396. — (5) A. J. DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 1936, 50, 98. — (6) W. A. LUB, *Proc. Roy. Soc.*, Amsterdam, 1935, 48, 253. — (7) J. J. MITCHELL *h. s.*, RAOWN et R. D. FOWLER, *Phys. Rev.*, 1941, 60, 359. — (8) G. E. VALLEY, *Phys. Rev.* 1940, 57, 1058.

TABLE INTERNATIONALE DES ISOTOPES STABLES POUR 1941-1942

(Les chiffres en italique proviennent de mesures grossières ou indirectes, entre parenthèses ils sont douteux. w = isotope de faible abondance et indéterminée.)

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)
H	1	1	99.98	La	20	46 48	0.0038 0.185
D		2 3	0.02 10 ⁻⁷	Sc	21	45	100
He	2	4	100	Ti	22	46 47 48 49 50	7.94 7.75 73.45 5.52 5.34
Li	3	6 7	7.5 92.5	V	23	51	100
Gl	4	9	100	Cr	24	50 52 53 54	4.49 83.78 9.43 2.30
B	5	10 11	20 80	Mn	25	55	100
C	6	12 13	98.9 1.1	Fe	26	54 56 57 58 59	6.0 91.6 2.1 0.28 100
N	7	14 15	99.62 0.38	Co	27	59	100
O	8	16 17 18	99.76 0.04 0.20	Ni	28	58 60 61 62 64	67.4 26.7 1.2 8.8 0.88
F	9	19	100	Cu	29	63 65	69 31
Ne	10	20 21 22	90.00 0.27 9.73	Zn	30	64 66 67 68 70	50.9 27.3 3.9 17.4 0.5
Na	11	23	100	Ga	31	69 71	61.2 38.8
Mg	12	24 25 26	77.4 11.5 11.1	Ge	32	70 72 73 74 76	21.2 27.3 7.9 37.1 6.5
Al	13	27	100	As	33	75	100
Si	14	28 29 30	89.6 6.2 4.2	Se	34	74 76 77 78 80 82	0.9 9.5 8.3 24.0 48.0 9.3
P	15	31	100	Br	35	79 81	50.6 49.4
S	16	32 33 34 36	95.1 0.74 4.2 0.016	Kr	36	78 80 82	0.35 2.01 11.58
Cl	17	35 37	75.4 24.6				
A	18	36 38 40	0.31 0.06 99.63				
K	19	39 40 41	93.4 0.01 6.6				
Ca	20	40 42 43 44	96.97 0.64 0.145 2.06				

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abondance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masses (A)	Abondance relative (0/0)
Kr	86	83	11.53	Te	52	124	4.5
		84	57.11			125	6.0
		86	17.47			126	19.0
Rb	37	85	72.8			128	82.8
		87	27.2			130	33.1
Sr	38	84	0.56	I	58	127	100
		86	9.86	Xe	54	124	0.094
		87	7.02			126	0.088
		88	82.56			128	1.90
Y	39	89	100			129	26.23
						130	4.07
Zr	40	90	48			131	21.17
		91	11.5			132	26.96
		92	22			134	10.54
		94	17			136	8.95
		96	1.5	Ce	55	183	100
Nb	41	93	100				
Mo	42	92	14.9	Ba	56	130	0.101
		94	9.40			132	0.087
		95	16.1			134	2.42
		96	16.6			135	6.6
		97	9.65			136	7.8
		98	24.1			137	11.3
		100	9.25			138	71.7
Ru	44	96	5	La	57	139	100
		(98)		Ce	58	186	w
		99	12			138	w
		100	14			140	89
		101	22			142	11
		102	30	Pr	59	141	100
		104	17	Nd	60	142	25.95
Rb	45	(101)	(0.1)			143	13.0
Pd	46	103	99.9			144	22.6
		102	0.8			145	9.2
		104	9.3			146	16.5
		105	22.6			148	6.8
		106	27.2			150	5.95
		108	26.8	Sm	62	144	3
		110	13.5			147	17
Ag	47	107	52.5			148	14
		109	47.5			149	15
Cd	48	106	1.4			150	5
		108	1.0			152	26
		110	12.8			154	20
		111	13.0	Eu	63	151	49.1
		112	24.2			153	50.9
		113	12.8	Gd	64	152	0.2
		114	28.0			154	1.5
		116	7.3			155	21
In	49	113	4.5			156	22
		115	95.5			157	17
Sn	50	112	1.1			158	22
		114	0.8			160	16
		115	0.4	Tb	65	159	100
		116	15.5				
		117	9.1				
		118	22.5	Dy	66	158	0.1
		119	9.8			160	1.5
		120	28.5			161	22
		122	5.5			162	24
		124	6.8			163	24
Sb	51	121	56			164	28
		123	44	Ho	67	165	100
		125	1.6				
Ta	52	120	w	Er	68	162	0.25
		122	2.9			164	2
		123	1.6				

Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abon- dance relative (0/0)	Symbole	Numéro atomique (Z)	Nombre de masse (A)	Abon- dance relative (0/0)
Er	68	166	85	Os	76	188	13.8
		167	24			189	16.2
		168	29			190	26.4
		170	10			192	40.9
Tu	69	169	100	Ir	77	191	38.5
Yb	70	168	0.06			193	61.5
		170	2	Pt	78	192	0.8
		171	9			194	30.2
		172	23			195	35.3
		178	17			196	26.6
		174	37			198	7.2
		176	12	Au	79	197	100
Lu	71	176	97.5				
		176	2.5	Hg	80	196	0.15
Hf	72	174	0.3			198	10.11
		176	5			199	17.03
		177	19			200	23.26
		178	28			201	13.17
		179	18			202	29.56
		180	80			204	6.72
Ta	73	181	100	Tl	81	203	29.1
						205	70.9
W	74	180	0.2	Pb	82	204	1.5
		182	22.6			206	23.5
		183	17.3			207	22.7
		184	30.1			208	52.3
		186	29.8	Bi	83	209	100
Re	75	185	38.2				
		187	61.8	Th	90	232	(100)
Os	76	184	0.018				
		186	1.58	U	92	234	0.00
		187	1.64			235	0.71
						238	99.286

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUILLET 1942.

Présidence de M. L. HACKSPILL, Vice-Président.

Sont nommés Membres de la Société : MM. VINCENT, ARMAND et BADRÉ.

La Société a reçu les thèses de Doctorat ès Sciences physiques suivantes :

M. H. NORMANT, Agrégé de l'Université : *Recherches sur la furfurylation des phénols, applications à diverses synthèses dans la série du propyl α coumaranne*, Paris, 1942. Imprimerie Barnéoud, à Laval (Mayenne).

M^{lle} G. BENOIT : *Préparation et propriétés physiologiques de quelques hydroxyalcoylhydrazines*, Paris, 1942. Imprimerie R. Laumel.

M. G. WÉTROFF : *Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du radical phosphonitrile*, Paris, 1942. Hermann et C^{ie}.

M^{me} RAMART expose la seconde partie de ses travaux sur les relations entre la structure, l'absorption et la réactivité des corps organiques. Cette conférence, qui fut suivie avec non moins d'intérêt que la précédente, recueillie de nombreux applaudissements.

Relations entre la structure, l'absorption et la réactivité des corps organiques.
(2^e partie.)

Dans la première partie de son exposé, M^{me} RAMART a montré qu'à une absorption « limite » d'une fonction, correspond une réactivité chimique « limite » et que, parmi les causes qui modifient ces propriétés « limites », on doit considérer : 1^o les « couplages » qui s'exercent entre les atomes ou les radicaux voisins de la fonction; 2^o les déformations des angles valentiels d'atomes présents dans la fonction, déformations qui peuvent être provoquées soit par la fermeture d'une chaîne, soit par une attraction (ou une répulsion) électrostatique entre atomes ou radicaux voisins, soit encore par action mécanique (cas de radicaux très ramifiés).

Une explication de ces phénomènes ayant pour base la théorie électromagnétique de la lumière (R. Lucas), explication confirmée par des considérations s'appuyant sur la mécanique quantique (G. Aliard) est en accord avec les faits observés.

L'étude des relations entre absorption, structure et réactivité chimique montre que :

1^o Si au voisinage d'une fonction (en α sur la chaîne ou en ortho sur un noyau) on introduit un élément ou un radical, il se produit toujours un changement d'absorption, même s'il s'agit d'un alcoyle qui pourtant est entièrement transparent dans tout l'U. V. moyen.

2^o Ce changement d'absorption est, dans tous les cas, accompagné d'une variation dans les vitesses de réaction de la fonction. Même si le substituant est un alcoyle (qui n'a qu'une faible réactivité), il peut, par sa présence, suivant la nature de la fonction, le type de réaction et, suivant aussi le milieu, augmenter ou diminuer la réactivité de la fonction de façon parfois considérable.

De l'ensemble des faits observés, il ressort que les variations dans les vitesses de réaction d'une fonction, suivant le nombre et la nature des substituants qui se trouvent à son voisinage, doivent être attribuées en grande partie, sinon uniquement, à des « couplages » ou à des déformations d'angles valentiels ayant pour conséquence de provoquer, selon les cas, soit des augmentations, soit des diminutions de réactivité de cette fonction.

Lorsqu'il y a lieu de considérer la possibilité d'un effet stérique (accumulation d'alcoyles près d'une fonction), l'expérience montre que cet effet peut, suivant la fonction, se traduire par un ralentissement ou par une exaltation des caractères fonctionnels, ce qui explique les si nombreuses contradictions auxquelles se heurte l'hypothèse de l'empêchement stérique.

SÉANCE DU VENDREDI 23 OCTOBRE 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. KEIZER (Ernest), Ingénieur-Chimiste, 97, rue des Poissonniers, Saint-Denis (Seine), présenté par MM. THESMAR et JOLIBOIS.

Société Anonyme PAYAN et BERTRAND, Matières Premières Aromatiques, Grasse (Alpes-Maritimes); présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. LEROI (Eugène), Pharmacien, Interne des hôpitaux psychiatriques, Asile de Vaucluse, Épinay-sur-Orge (Seine-et-Oise); présenté par MM. J. A. GAUTIER et DELABY.

M. MONNET (Robert), Professeur Agrégé de Pharmacie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie d'Alger, 98, boulevard Saint-Saëns, Alger; présenté par MM. CAUJOLLE et BERLANDE.

M. GIRARD (Louis), Ingénieur-Chimiste U. A. M., Licencié ès-Sciences, 19, avenue Pasteur, Salon de Provence (B.-d.-R.); présenté par M. IGOLBN et M^{me} de DORTAN-SONTAG.

L'INSTITUT DE CHIMIE DE MONTPELLIER; présenté par MM. MOUSSERON et GAY.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société :

Le 22 juillet 1942 par M. LOZAC'H (847); le 2 août par MM. DENIVELLE et GISLON (848); le 14 septembre par les Etablissements LEPRANC (849); le 25 septembre par M. JARROUSE (850); le 26 septembre par M. TCHITCHIBABINE (851); le 21 octobre par MM. SCHMITT et LECRECO (852).

Sur deux tellurures de molybdène,

par M. André MORETTE.

Les tellurures de molybdène Te_2Mo et Te_3Mo_2 ont été obtenus par union directe des éléments au-dessus de 450° en tubes scellés sous vide.

Le ditellurure Te_2Mo est stable au-dessous de 815° ; au-dessus de cette température, dans le vide, il se dissocie et donne le tellurure Te_3Mo_2 , lequel, à son tour, à 960° , est complètement décomposé en tellure et molybdène.

Étude de quelques caractères physiques et chimiques de ces deux corps.

Méthodes générales de synthèse des carbures acénaphthéniques,

par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Quoique le noyau acénaphthénique soit d'une grande importance théorique, biologique (carbures cancérogènes, composés œstrogènes) et industrielle (colorants indigoides), aucune méthode générale n'est encore connue jusqu'ici, permettant la synthèse des acénaphthènes. Les auteurs se sont efforcés au cours du présent travail de combler cette lacune, et décrivent outre une méthode générale de préparation des acénaphthènes-quinones, trois méthodes permettant de synthétiser des carbures acénaphthéniques substitués en toutes positions.

Nouveaux exemples de réactions sujettes à l'empêchement dit stérique,

par BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les auteurs montrent que l'action de la p-nitrosodiméthylaniline sur les groupes méthylènes réactifs, ainsi que l'hydrolyse des azométhines obtenues sont sujettes à l'empêchement dit stérique. Des applications de cette observation à la résolution de divers problèmes de chimie structurale sont indiquées.

Action de l'hypiodite sur les bases pyridiniums substituées ou non dans le noyau,

par M. J.-A. GAUTIER.

L'absorption de l'iode en milieu alcalin par les pyridiniums, signalée par KARRER, SCHELENK et EULER, ne se produit que dans le cas où ces composés sont substitués dans le noyau pyridique. Les bis-pyridiniums consomment alors deux fois plus

d'halogène que les dérivés *mono*; les restes fixés à l'azote nucléaire n'interviennent pas. L'iode absorbé se retrouve intégralement sous forme d'iodure minéral, ce qui exclut l'hypothèse de la formation de produits de substitution iodés émise par SLOTTA et NEISSER.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 30 MAI 1942.

Présidence de M. CHAMBEON, Président.

Influence des interfaces sur la spécificité des liaisons organiques,
par M. G. SANDOR.

Pour expliquer l'absence d'une isomérie *cis-trans* dans les chaînes grasses saturées, nous sommes obligés d'admettre la théorie de WISCILENUS, à savoir que la liaison entre deux carbones méthyléniques est mobile. Mais dans un film monomoléculaire orienté aux interfaces ou aux surfaces libres, le carbone méthylénique qui supporte un radical polaire et un radical apolaire, ne peut plus être mobile.

Ainsi, si une synthèse organique s'effectuait uniquement aux interfaces, une isomérie *cis-trans* devrait apparaître dans certaines chaînes grasses saturées. Enfin, l'isomérie *cis-trans* dans les carbones méthyléniques, est en liaison directe avec la stéréoisomérie dans le cas où ces carbones supportent quatre radicaux différents. On peut donc concevoir que la synthèse aux interfaces puisse sélectionner des antipodes optiques en l'absence de réactif optiquement actif. Ces faits pourraient avoir une grande importance au point de vue biologique. En effet, il n'est pas impossible que les processus biochimiques de synthèse soient localisés aux interfaces dans les cellules vivantes. On comprendra ainsi, en particulier, pourquoi tous les acides aminés entrant dans la composition des protéides appartiennent à la série I.

Action des métalloïdes sur les oxydes basiques,
par MM. Marcel LEMARCHANDS et Ladislas SCHWARTZ.

Le soufre comme l'iode, le brome, le chlore, peut se fixer sur les oxydes basiques pour fournir un composé d'addition de formyle SOMe (Me divalent). Ce composé a été préparé avec Ag_2O : nous en donnons les propriétés physiques et chimiques. Ainsi s'établit la généralisation de l'action des oxydes basiques sur les métalloïdes, prévue par l'un de nous.

Rôle des sucres dans l'action désulfurante de B. Subtilis sur la cystéine,
par Cl. FROMAGEOT et TCHEN PAU KIUN.

Des expériences précédentes ont montré que *B. subtilis* est capable de décomposer la l-cystéine en anaérobiose avec dégagement de H_2S . La vitesse de cette réaction s'était alors révélée très variable d'une préparation bactérienne à l'autre, et avait notamment diminué considérablement au fur et à mesure de l'évolution du travail, ce qui était l'indice manifeste d'une variation des bactéries utilisées, au cours de leur conservation au Laboratoire.

Ces premières expériences ont montré, en outre, que la vitesse du dégagement correspondant à la décomposition de la cystéine par l'organisme en question est considérablement accrue en présence de glucose. Le présent travail a pour but d'étudier systématiquement le rôle des sucres dans cette réaction. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Le glucose, le saccharose, le mannose, le fructose, le lactose, le galactose,

le maltose, accroissent très nettement le dégagement de H_2S , cet accroissement étant particulièrement important dans le cas du glucose (QH_2S atteignant 18 à 20).

2° Le xylose, l'arabinose et l'hexose diphosphate n'ont qu'une action négligeable.

3° La présence de glucose dans le milieu, non seulement élève considérablement la valeur de QH_2S , mais encore assure aux expériences une régularité tout à fait satisfaisante : que l'on ait affaire à des bactéries actives ou peu actives lorsqu'elles sont seules, l'on obtient à peu près toujours la même intensité de dégagement de H_2S en présence de glucose, cette intensité correspond à QH_2S compris généralement entre 15 et 20. Ces résultats permettent de conclure que l'irrégularité observée dans le comportement des bactéries en l'absence de glucose, doit être ramenée à l'irrégularité dans la teneur de ces bactéries en glycogène, générateur de glucose, et que ce sucre est indispensable au fonctionnement du système désulfurant de *B. subtilis*.

4° La spécificité optique de la réaction en présence de glucose est absolue, comme en l'absence de glucose : en aucun cas la *D*-cystéine ne donne lieu à un dégagement quelconque de H_2S .

Note sur un dosage simple du fluoborate de potassium dans un mélange de sels neutres,
par A. GONARD.

L'auteur a appliqué au dosage de l'acide fluoborique la méthode que SCHUCHT et MOLLER ont employée pour doser l'acide fluosilicique.

La stabilité plus grande de BF_3H modifie un peu la technique relative à SiF_4H_2 .

SÉANCE DU 6 JUILLET 1942.

Présidence de M. CHAMBON, Président.

Dosage rapide du mercure dans la dibromo-oxy-mercurifluorescéine disodique,
par M. B. DREVON et M^{lle} VANSTEENBEROKE.

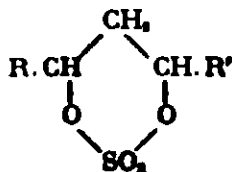
Pour doser Hg total, les auteurs proposent l'ionisation du Hg organique par action du chlore naissant produit au sein même de la solution par attaque chlorhydrique de ClO_2K , et son dosage par la méthode cyano argentimétrique; une prise d'essai de 0,5 g suffit. Le dosage ne demande que 30 minutes. Les pertes de Hg par volatilisation au cours de la minéralisation ne sont pas à redouter. Les résultats concordent à moins de 1 0/0 près.

La recherche et le dosage du Hg métallique et du Hg minéral (impuretés), sont également décrits.

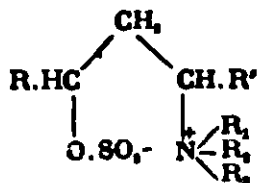
Sur les sulfates cycliques des diols.

MM. J. LICHTENBERGER et M. H. LICHTENBEROER communiquent ce qui suit :

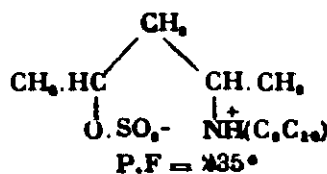
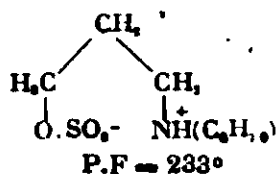
Dans une note précédente (séance du 20 décembre 1941 de la Section de Lyon de la Société Chimique de France) l'obtention de sulfates neutres cycliques des diols- β du type :



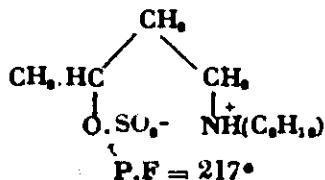
par sulfatation directe à l'oléum des diols correspondants a été signalée, ainsi que l'addition de l'ammoniaque ou des amines à ces sulfates avec obtention de sels d'ammonium internes du type :



C'est ainsi qu'ont été obtenus les dérivés d'primaires et disécondaires suivants :



Lorsqu'on a affaire à un sulfate cyclique du type primaire-secondaire, l'addition conduit au sel d'ammonium interne où le reste sulfate est fixé au carbone secondaire, et le reste ammonium au carbone primaire, par exemple :



L'hydrolyse acide de ces sels d'ammonium internes conduit aux aminoalcools correspondants.

C'est ainsi qu'ont été préparés à partir du sulfate neutre cyclique du β -butylène-glycol : l'amino-1 butanol-3, le diméthylamino-1 butanol-3, le pipéridino-1 butanol-3, le benzylamino-1 butanol-3 (Liq. Eb. 152° - 154° /12 mm) et le sel d'ammonium quaternaire de pyridinium butanol (chloroplatinate $(\text{C}_5\text{H}_5\text{ONCl})_2\text{PtCl}_6$; F. = 141°).

Les trois premiers aminoalcools précités étaient déjà connus, mais avaient été préparés par d'autres voies, et ont été identifiés par comparaison.

Ce mode d'obtention des aminoalcools à partir des sulfates cycliques de β -diols est intéressant, étant donné que la préparation classique des aminoalcools par ouverture des époxydes par les bases aminées, facile à réaliser sur les α -époxydes, ne paraît pas réussir avec les β -époxydes.

Préparation des cétones diéthyléniques.

MM. J. COLONGE et DUMONT, ont appliqué aux chlorures d'acides éthyléniques, la méthode que J. Colonge et K. Mostafavi (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 335) ont instituée pour la préparation des cétones monoéthyléniques.

Pour cela, ils ont fait réagir sur l'isobutylène et sur le triméthyléthylène, en présence de petites quantités de chlorure stannique, les chlorures d'acides suivants : β , β -diméthylacryle, triméthylacryle, allylacétyle et undécylényle. Ils ont pu ainsi synthétiser avec des rendements oscillant entre 40 et 70 0/0, les cétones suivantes :

Diméthyl-2.6-heptadiène-2.5-one-4 (phorone) F = 28° ; $E_{11} = 79^\circ$ - 80° ;

Triméthyl-2.4.6-heptadiène-2.5-one-4, $E_{11} = 83^\circ$ - 85° ;

Tétraméthyl-2.3.5.6-heptadiène-2.5-one-4, $E_{11} = 110^\circ$ - 114° ;

Méthyl-2 octadiène-2.7-one-4, $E_{11} = 77^\circ$ - 78° ; semicarbazone, F = 112° ;

Diméthyl-2.3-octadiène-2.7-one-4, $E_{11} = 85^\circ$, semicarbazone F = 162° ;

Diméthyl-2.3-tétradécadiène-2.13-one-4, $E_{11} = 163^\circ$ - 167° .

Dosage du sulfate de sodium en présence de fluorure de sodium dans le fluorure de sodium impur,

par M. M. LEMARCHANDS et M^{lle} S. PERRACHON.

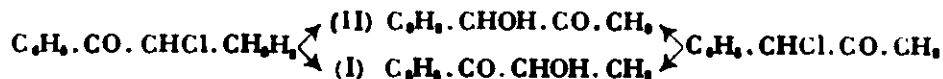
Dans cette étude, on a établi les équilibres de saturation de fluorure de baryum dans l'eau et dans les solutions de chlorure de sodium de concentration 2, 20, 200, 2000 millimoléculesgrammes par litre; ceux du sulfate de baryum dans les mêmes solutions. De là, il a été possible de calculer les coefficients d'activité des solutions de NaCl et de BaF₂. Le calcul des constantes d'équilibre correspondantes a été fait. On a déduit la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de SO₄Ba dans NaF. Cette formule rend possible le calcul de la concentration d'équilibre de SO₄Na, en présence de NaF en solution, et des deux corps de fond SO₄Ba et BaF₂. Elle montre que pour qu'un pareil équilibre soit réalisé, il faut que la concentration de NaF soit faible. On en déduit facilement que le dosage du sulfate de soude dans le sel impur NaF n'est pas possible, à moins que la proportion du sulfate de soude soit forte. On peut alors, en pesant le poids de sulfate de baryte corriger le dosage par la connaissance exacte du sulfate de soude en équilibre dans la solution.

Société Chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 26 JUIN 1942.

M. G. RICHARD communique ce qui suit :

En faisant agir une solution hydroalcoolique normale de soude, soit sur la chloro-2-phényl-1-propanone-1, soit sur la chloro-1-phényl-1-propanone-2, on obtient non pas le cétol correspondant, mais un mélange de deux cétoles isomères :



La séparation de ces deux cétoles isomères a pu être effectuée par le bisulfite de sodium. Celui-ci donne avec le cétole (II) une combinaison cristallisée permettant de régénérer ce cétole et qui, traitée soit par le chlorure de benzoyle, soit par le chlorhydrate de semi-carbazide, fournit le benzoate et la semicarbazone correspondants, chacun à l'état pur, c'est-à-dire non mélangé du dérivé correspondant du cétole (I). Contrairement à FAVORSKI et TEMNIKOVA, qui ont d'ailleurs opéré dans des conditions différentes, on peut affirmer que la phényl-1-propanol-1 one-2 et la phényl-1 propanol-2 one-1 ne fournissent pas la même semicarbazone, mais qu'à chacune d'elles correspond une semicarbazone distincte, à savoir l'une fusible à 193° pour le benzoylméthylcarbinol, l'autre fusible à 181°-182° pour l'acétylphénylcarbinol.

2-Méthylbenzthiazol. Hydrogènes mobiles nouveaux.

par MM. COURTOT et TCHELITCHEFF.

Préparation du méthylbenzthiazol. — Réduction de l'o-dinitrodiphényldisulfure en suspension dans l'acide acétique par le Zn pulvérisé. Essorage de l'acétate de Zn insoluble dans l'acide acétique; distillation de l'acide acétique; action de l'anhydride acétique à ébullition; neutralisation et entraînement à la vapeur du (2) méthylbenzthiazol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}$.

Nous avons préparé le chlorhydrate $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}\cdot\text{HCl}$ F = 178-174°
 — — le sulfate $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ F = 171-172°
 — — le nitrate $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}\cdot\text{NO}_2\text{H}$ F = 126°

Hydrogène mobile du méthylbenzthiazol. — Présence d'un H mobile par action sur le bromure d'éthylemagnésium en quantités équimoléculaires et par action du NH_4Na .

La quinaldène $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$ donne aussi le magnésien par action sur la bromure d'éthylemagnésien; présence d'un hydrogène mobile.

Acide benzthiazolacétique par carbonatation du bromure de méthylène benzthiazolmagnésien; cristaux légèrement jaunes F = 101°-103°. Préparé sels de Na, K, NH_4 , Ag. Dérivé éthylé F = 191°.

Diphénylméthylènebenzthiazol carbinol $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONS}$. — Action de la benzophénone sur le bromure de méthylènebenzthiazolmagnésium. Aiguilles blanches F = 194°-195°; Eb = 272°.

Recherches dans la série du Fluorène;

par MM. COURTOT et MOREAUX.

La réduction de la 2.5-dinitrofluorénone par le sulfure de sodium conduit à la 2.5-diaminofluorénone F = 200° (corrigé) aiguilles violet foncé, très soluble dans l'alcool.

2.5-diacétyldiaminofluorénone F = 326° (corrigé) cristaux jaunes (tétraline).

2.5-benzoyldiaminofluorénone F = 347° (corrigé) cristaux orangé (tétraline).

La décomposition du tétrazole de la 2.5-diaminofluorénone par le bromure cuivreux avec un peu de poudre de cuivre conduit à la 2.5-dibromofluorénone F = 181° (corrigé) cristaux jaune franc (tétraline).

La réduction de la 2.5-dinitrofluorénone par l'hydrogène sulfuré en milieu alcoolique légèrement ammoniacal conduit à la (2.5) aminonitrofluorénone F = 219° (corrigé) rouge brunâtre (alcool). Chlorhydrate blanc avec une pointe de jaune.

(2.5)-acétylaminonitrofluorénone F = 294° (corrigé) cristaux jaune orangé.

(2.5)-benzoylaminonitrofluorénone F = 243° (corrigé) cristaux orangé-rouge. Cristallisés tous deux dans l'acide acétique.

Etude de synthèse des sulfinones d'hydrocarbures polynucléaires;

par MM. COURTOT et KOSBRTCHOUK.

En mettant une solution de fluorène dans le chloroforme en présence d' Cl_3Al (en se proposant de faire réagir sur le composé chloroaluminique le SOCl_2) on constate qu'il y a réaction avec formation de résines insolubles qui, à l'analyse, se rapprochent du corps $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-CHO}$, probablement très polymérisé. Le sulfate d'hydroxylamine réagit avec léger dégagement de chaleur et mise en liberté d'acide sulfurique.

Par action de SOCl_2 sur le magnésien du fluorène, il se forme le sulfure de fluorenyl et, dans des conditions particulières, le difluorenyl et un autre carbure, le difluorenylfluorène $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}$ $F = 261^\circ\text{-}263^\circ$.

Oxydés par OPb à $320^\circ\text{-}360^\circ$, les deux carbures se transforment en dibiphénylène éthène.

Sur les complexes métalli-périodiques;

par M. MALAPRADE.

Il a été isolé à l'état cristallisé des argentipériodates où l'argent est entièrement à l'état trivalent, et de composition $2\text{I}_3^+/\text{Ag}_3^+/6\text{M}^+$ ou $\text{M}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ ou Na^+ .

Ces composés ont beaucoup d'analogies avec les cupriperiodates de Cuivre trivalent, antérieurement décrits. Ils se décomposent en milieu acide, l'argent trivalent repassant à l'état monovalent. Cette décomposition s'accompagne d'une *réduction induite*, en acide iodique, d'une fraction de l'acide périodique libéré. La cause en est vraisemblablement que l'ion Ag_3^+ ne donne pas directement Ag^+ , mais passe intermédiairement à l'état d'ion Ag_2^+ , instable, et donnent ensuite soit Ag^+ , soit, par rencontre avec les ions périodiques, une réduction de ces derniers suivante :



L'étude de ce phénomène est poursuivie.

Cobalt Raney; par J. AUBRY.

Le cobalt divisé, préparé par attaque alcaline d'un alliage aluminium-cobalt, présente en chimie minérale des analogies très nettes avec le nickel et plus encore avec le fer Raney.

La réactivité du cobalt Raney sur l'oxygène de l'air et sur l'eau est cependant moins marquée que celle du fer. Mais, comme ce métal, il réduit divers oxydants dont les perchlorates; il est passivé par l'acide chromique; il ne s'amalgame directement qu'en milieu acide et il est sans action sur le tétrachlorure de carbone.

 $\alpha\alpha'$ -Polybenzylcyclopentanones et $\alpha\alpha'$ -tétrahexahydrobenzylcyclohexanone;

par MM. R. CORNUBERT et G. MORELLE.

Précédemment (*C. R.*, 1939, 208, 1409), il a été Indiqué qu'il existait peut-être une troisième $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone $F = 105^\circ$ (les deux autres fondant à 55° et à 122°), ce qui serait en opposition avec les prévisions qu'on peut faire en utilisant la représentation plane du noyau cyclohexanique.

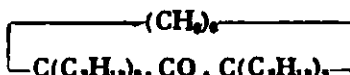
Comme le noyau cyclopentanique ne peut être que plan, MM. R. CORNUBERT et G. MORELLE ont essayé de reproduire la série des $\alpha\alpha'$ -polybenzylcyclopentanones pour la confronter avec celle des $\alpha\alpha'$ -polybenzylcyclohexanones. Ils ont isolé les dérivés suivants :

	Cyclopentanones F	Cyclohexanones F
$\alpha\alpha'$ -Dibenzyl.....	—	69-70
$\alpha\alpha'$ -Dibenzyl.....	89 et 58	55 et 122 (et peut-être 105)
$\alpha\alpha\alpha'$ -Tribenzyl.....	98-99	61-63
$\alpha\alpha\alpha\alpha'$ -Tétabenzyl.....	167	174

et n'ont donc pas trouvé d'isomère cyclopentanique en surnombre à un degré quelconque de la benzylation.

Possédant ainsi des cétones de plus en plus chargées, ils ont encore cherché à isoler une cétone ne donnant pas d'alcool secondaire par le sodium et l'alcool.

Les $\alpha\alpha'$ -tétabenzylcyclopentanone et cyclohexanone ayant donné leurs alcools secondaires avec des facilités relatives par le sodium et l'alcool absolu additionné de 50 0/0 de benzène, MM. R. CORNUBERT et G. MORELLE ont préparé l' $\alpha\alpha'$ -tétrahexahydrobenzylcyclohexanone $F = 124^\circ$.



par l'hydrogénation au platine de l' $\alpha\alpha'$ -tétrahexahydrobenzyl cyclobexanone dans l'éther sous une pression de 35-40 0/0 d'hydrogène. La réduction de cette cétone s'est révélée très pénible sous l'influence du sodium et de l'alcool absolu; par l'alcool isoamylique et le sodium, neuf opérations ont encore été nécessaires en utilisant 10 fois la quantité théorique de sodium pour atteindre un alcool de point de fusion fixe ($F = 128-130$). Il y a donc dans ce cas une réelle difficulté de réduction.

Composition azotée de l'orge. Influence de la température sur la fraction « sel soluble »;
par MM. URION et GOMOVITCHENKO.

Le fractionnement de la matière azotée de l'orge a été effectué par BISHOP, sur les orges anglaises. Cet auteur épuise successivement la farine d'orge par le sulfate de potasse à 5 0/0, puis par l'alcool à 70°. Il détermine, par la méthode de KJELDAHL, l'azote total et l'azote soluble dans chacun des solvants. De ces trois portions : azote « sel soluble », azote « soluble dans l'alcool », « azote insoluble », la dernière fraction « azote insoluble » semble rester constante, lorsque la variété de l'orge ne change pas. BISHOP en conclut que c'est une « propriété variétale ».

L'application de cette méthode aux orges françaises nous a révélé des irrégularités dépassant largement les erreurs expérimentales, ce qui nous a conduit à étudier le problème de plus près.

Nous avons pu constater, en effet, que le taux d'azote « sel soluble » variait avec la finesse de la mouture qui n'est pas définie dans la méthode de BISHOP. L'étude systématique de l'influence de la finesse de la mouture nous a montré que le taux d'azote dans la fraction « sel soluble » augmentait d'abord avec le degré de finesse de la mouture et qu'il devenait ensuite sensiblement constant, lorsque l'on avait pratiquement détruit l'organisation cellulaire de la farine.

Comme l'extraction à l'alcool n'est pas sensiblement influencée par le degré de mouture, nous avons donc constaté un déplacement en sens inverse du taux de l'azote insoluble. On arrive, dans ces conditions, à retrouver l'hypothèse initiale de BISHOP, mais précisée : il semble que, lorsque la mouture est suffisante pour détruire l'organisation cellulaire, le taux d'azote de la portion insoluble représente bien une propriété variétale.

Telle quelle, cette méthode d'investigation doit encore présenter des défauts, car les résultats obtenus subissent parfois des variations irrégulières, dépassant les erreurs de dosage. Notre attention a été attirée par le fait que des essais effectués en été ne correspondaient pas exactement aux mêmes essais effectués en hiver. Nous avons donc recherché systématiquement l'influence de la température sur l'extraction par le sulfate de potasse.

On constate alors que le taux d'azote « sel soluble » d'une farine où l'organisation cellulaire a été détruite, varie avec la température d'extraction : maximum à 0°, ce taux diminue régulièrement avec la température. La portion non dissoute à température plus élevée se retrouve, partie dans la fraction soluble dans l'alcool, partie dans la fraction insoluble.

Ces études permettent de montrer que, pour avoir des résultats ayant une signification réelle, il faut préciser les conditions d'application de la méthode de BISHOP :

1° Opérer sur une farine ayant une mouture suffisamment poussée, pour que l'organisation cellulaire soit détruite;

2° Préciser la température d'extraction par la solution de sulfate de potasse; nous choisirons la température de 0° comme plus facile à réaliser.

Il semble, de plus, que l'on ait la preuve que le fractionnement de BISHOP ne correspond pas à la séparation d'espèces chimiques définies, à moins que cette variation de solubilité de la fraction « sel soluble » ne corresponde à la dissociation ou à l'hydrolyse d'un complexe initial.

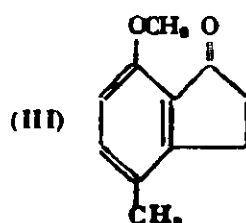
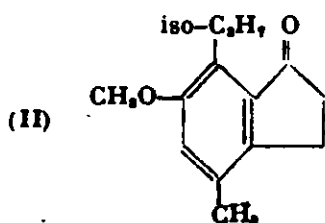
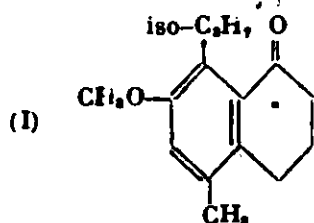
MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 109. — Synthèse d' α -hydrindones substituées à partir du P. crésol et du thymol; par M. Paul CAGNIANT (26.5.42).

L'auteur décrit la synthèse et les propriétés de plusieurs corps nouveaux à partir des dérivés chlorométhylés des esters méthyliques du thymol et du *p*-crésol.

Dans un précédent mémoire (1), ont été décrites les synthèses de quelques cétones cycliques odorantes : la 8-isopropyl 7-méthoxy 5-méthyl-1-tétralone-1 (I) et la 7 *ter*-butyl-1-tétralone, celle-ci possède une odeur musquée et son hydrindone correspondante : la 6 *ter*-butyl-1-hydrindone a une odeur totalement différente.

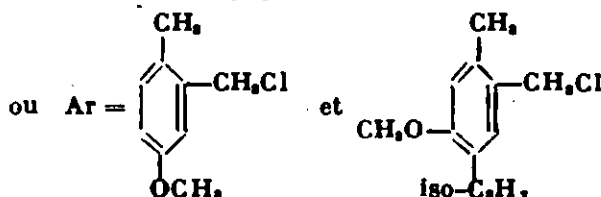
Il était intéressant de préparer la 7-isopropyl-6-méthoxy-4-méthyl-1-hydrindone-II et de comparer



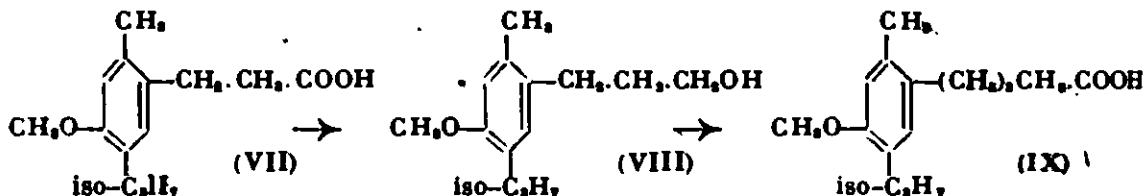
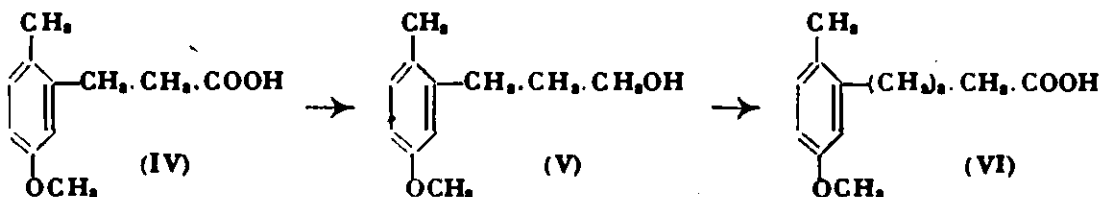
son odeur à celle de I. Contrairement à l'hydrindone *ter*-butylée, la cétone II possède une odeur analogue à celle de I quoique un peu plus faible : en effet, elle dégage, quand on la vaporise sur une plaque chauffante, un parfum suave rappelant celui de l'encens.

La synthèse de la 7-méthoxy-4-méthyl-1-hydrindone III a été effectuée, mais l'odeur est sans intérêt.

Les cétones II et III ont été synthétisées par la méthode classique : les dérivés chlorométhylés (2) des esters méthyliques du *p*-crésol et du thymol ont été condensés avec le malonate d'éthyle sodé, les esters benzylmaloniques correspondants



saponifiés et les acides benzylmaloniques substitués obtenus décarboxylés en acides 2-méthyl-5-méthoxy- β -phénylpropionique IV et 2-méthyl-3-méthoxy-5-isopropyl- β -phénylpropionique VII.



Les chlorures de ces acides ont été cyclisés par AlCl_3 , au sein du benzène en cétones II et III sans qu'il se produise ni déméthylation du OCH_3 , ni coupure du radical isopropyle.

Dans le but de préparer les benzosubérones substituées correspondant à II et à III, les esters méthyliques de IV et de VII ont été réduits en alcools γ phénylpropyliques V et VIII dont les bromures condensés avec le malonate sodé ont conduit aux acides δ -phénylvalérianiques substitués VI et IX. Les chlorures de ces acides traités par AlCl_3 en solution nitrobenzénique ne se laissent pas cycliser.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2-méthyl-5-méthoxybenzylmalonate d'éthyle : 60 g du dérivé chlorométhylé de l'ester méthylique du *p*-crésol préparé selon (2) sont ajoutés goutte à goutte à la solution refroidie de 60 g de malonate d'éthyle en 100 g d'alcool absolu et 8 g Na; la réaction démarre et est assez violente, on chauffe deux heures pour terminer et traite comme d'habitude.

$\text{Eb}_{11} = 218^\circ\text{--}220^\circ$ liquide très visqueux. Poids obtenu, 85 g. Par saponification par HOK alcoolique deux heures à reflux on obtient l'acide malonique que je n'ai pas isolé. Cet acide est décarboxylé rapidement par chauffage à 200° pendant trente minutes. Par distillation l'acide IV est obtenu sous forme d'un liquide très visqueux qui cristallise peu à peu : $\text{Eb}_{11-11} = 200^\circ\text{--}203^\circ$. Petits cristaux blancs, $F = 60^\circ$ ($\text{C}_6\text{H}_5 +$ éther de pétrole). Poids obtenu, 50 g.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5$ C : Trouvé : 67,8 0/0 Calculé 68,04 0/0
H : Trouvé : 7,3 0/0 Calculé 7,21 0/0

Chlorure de l'acide IV : 11 g d'acide en 30 cl de CHCl_3 sec et 10 g de SOCl_2 sont chauffés une heure à reflux, puis le solvant et l'excès de SOCl_2 sont chassés dans le vide.

$\text{Eb}_5 = 150^\circ$ liquide incolore, rendement quantitatif. Analyse : Dosage du chlore $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$: Cl : Trouvé 16,5 0/0. Calculé 16,75 0/0.

Amide de l'acide IV : 1 g du chlorure précédent est versé dans 50 cl d'ammoniaque concentrée.

$F = 168^\circ\text{--}169^\circ$, aiguilles fines et longues solubles dans l'alcool à chaud.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$: N Trouvé 7,33 0/0 Calculé 7,25 0/0

Cyclisation en cétone III : 11 g de chlorure sont dissous en 100 cl de benzène déthiophéné et refroidis à -10° , on ajoute peu à peu 10 g de Cl_3Al et laisse une nuit à température ordinaire, puis décompose et traite comme d'habitude.

$\text{Eb}_{11} = 160^\circ\text{--}165^\circ$ cristallise aussitôt.

$P = 86^\circ$, assez peu soluble dans l'alcool froid, longues aiguilles incolores.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5$ C : Trouvé 75,3 0/0 Calculé : 75,0 0/0
H : Trouvé 6,7 0/0 Calculé 6,82 0/0

Semicarbazone : poudre cristalline blanche peu soluble dans l'alcool.

$F = 285^\circ$ (suinte vers 260°).

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ N Trouvé 17,71 0/0 Calculé 18,02 0/0

Ester méthylique de l'acide IV : 40 g d'acide sont dissous en 100 g d'alcool méthylique absolu et saturés par ClH sec à froid. On chauffe ensuite deux heures à reflux, chasse l'excès d'alcool dans le vide et isole le produit.

$\text{Eb}_5 = 148^\circ\text{--}150^\circ$. Poids obtenu, 35 g, liquide d'odeur assez agréable.

Alcool V : L'ester précédent a été réduit par Na et l'alcool isoamylique selon la technique de Darzens.

$\text{Eb}_5 = 154^\circ\text{--}155^\circ$. Poids obtenu à partir de 32 g d'ester 23 g; liquide visqueux sans odeur appréciable.

Phényluréthane : $F = 74^\circ$ (éther de pétrole), petites aiguilles très fines.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ N Trouvé : 4,41 0/0 Calculé 4,68 0/0

Bromure de 2-méthyl-5-méthoxyphényl- γ -propyle : On traite l'alcool précédent par PBr_3 en solution chloroformique selon la technique habituelle.

$\text{Eb}_5 = 151^\circ\text{--}152^\circ$. Poids obtenu à partir de 20 g d'alcool : 17 g liquide incolore assez fluide.

2-méthyl-5-méthoxy-phényl- γ -propylmalonate d'éthyle : 17 g de bromure sont ajoutés à la solution de malonate sodé obtenue à partir de 15 g de malonate d'éthyle 25 g d'alcool et 1,7 g Na. On chauffe dix heures et traite :

$\text{Eb} = 215^\circ\text{--}217^\circ$, liquide très visqueux. Poids obtenu : 15 g.

Par saponification et décarboxylation on obtient l'acide VI.

$\text{Eb} = 200^\circ\text{--}205^\circ$ cristallise de suite.

$F =$ dans l'éther de pétrole : $54\text{--}55^\circ$.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2$ C : Trouvé 70,15 0/0 Calculé 70,27 0/0
H : Trouvé 7,89 0/0 Calculé 8,1 0/0

Le chlorure de cet acide est obtenu comme celui de IV :

$E_b = 172^\circ-175^\circ$, liquide incolore huileux.

Amide de VI : le chlorure précédent est traité par l'ammoniaque concentrée. Très soluble dans l'alcool $F = 95^\circ$ cristallisé dans l'alcool dilué et recristallisé dans $C_6H_6 + \text{ligroïne}$.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 6,12 0/0 Calculé 6,33 0/0

2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-benzylmalonalc d'éthyle : 45 g de chlorure de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropylbenzyle préparé selon (2) sont condensés avec le malonate sodé (65 g d'alcool 5,4 g Na et 45 g de malonate).

$E_b = 217^\circ-220^\circ$, liquide incolore très visqueux. Poids obtenu, 60 g.

Acide-2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-benzyl-malonique : L'ester précédent a été saponifié par KOH alcoolique. Cristallisé dans $C_6H_6 + \text{ligroïne}$.

$F = 183^\circ-185^\circ$, poudre cristalline perdant CO_2 en fondant, très soluble dans l'alcool, presque insoluble dans C_6H_6 .

L'acide malonique se décarboxyle très facilement et donne l'acide VII.

$E_b = 225^\circ$ cristallisant aussitôt. $F = 85^\circ-86^\circ$ ($C_6H_6 + \text{ligroïne}$) feuilles cireuses.

Chlorure de l'acide VII : $E_b = 175^\circ$, cristallise. $F = 35^\circ-36^\circ$.

Amide de l'acide VII : Très soluble dans l'alcool, cristallise en touffes. $F : 96^\circ$. Cristallise de C_6H_6 en fines aiguilles.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 5,78 0/0 Calculé 5,95 0/0

Cyclisation en cétone II : 7 g de chlorure en 80 cl de benzène sec déthiophéné sont additionnés à — 10° de 10 g d' $AlCl_3$, on laisse reposer à température ordinaire vingt-quatre heures puis décompose et traite.

$E_b = 180^\circ-185^\circ$, cristallise aussitôt.

Prismes incolores, durs, peu solubles dans l'alcool froid. $F = 138^\circ$.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2$ C Trouvé 77,06 0/0 Calculé 77,11 0/0 H Trouvé 8,03 Calculé 8,25 0/0

Semi-carbazone : Se forme très difficilement, au bout de quinze jours; on n'en obtient pas suffisamment pour la purifier.

Oxime : Magnifiques aiguilles incolores. $F \approx 175^\circ$ (de l'alcool dilué).

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 5,84 0/0 Calculé 6 0/0

Ester méthylique de l'acide VII : Obtenu comme celui de IV.

$E_b = 171^\circ$, liquide d'odeur fruitée.

Alcool VIII : 20 g d'ester précédent sont réduits selon la technique habituelle, on obtient 12 g d'alcool.

$E_b = 176^\circ-177^\circ$, liquide très visqueux d'odeur aromatique agréable.

Phényluréthane : Cristallise dans l'alcool $F = 85^\circ 5$, petites aiguilles très fines.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2N$ N Trouvé 4,08 0/0 Calculé 4,10 0/0

Bromure de 2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl- γ -phénylpropyle : 12 g d'alcool VIII dissous dans 50 cl de $CHCl_3$, sont additionnés en refroidissant de 8 g de PBr_3 , on laisse reposer douze heures et chauffe une heure à 50° puis traite.

$E_b = 178^\circ-180^\circ$, liquide épais. Poids obtenu : 10 g.

2-méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-phényl- γ -propylmalonate d'éthyle : Le bromure est condensé avec le malonate sodé. On obtient 3 g d'ester.

$E_b = 220^\circ-230^\circ$ qui, saponifié et distillé (avec décarboxylation), nous donne 1,5 g d'acide IX (à partir de 3 g d'ester).

$E_b = 225^\circ-230^\circ$, liquide ne cristallisant pas.

Analyse : $C_{11}H_{11}O_2$ C Trouvé 72,19 0/0 Calculé 72,72 0/0 H Trouvé 8,95 0/0
Calculé 9,09 0/0

Cet acide, converti en chlorure et traité par $AlCl_3$ en solution de nitrobenzène, ne s'est pas cyclisé.

(1) Paul CAGNIANT et BUU HOI, B, [5] 8, 1942, p. 111 à 121. — (2) H. QUELET, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1934, 198 I, 102.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'École Polytechnique, Paris).

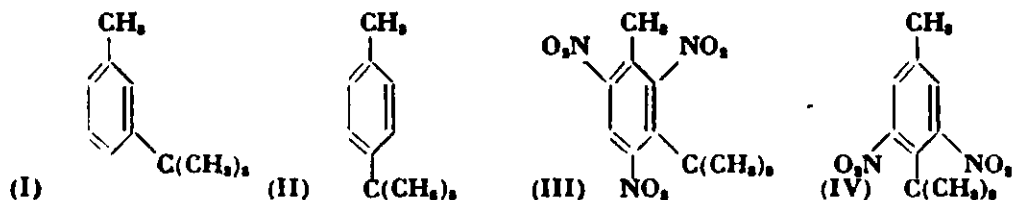
N° 110. — Clivage et migrations de radicaux tertibutylos au cours des réactions chimiques (I^{er} mémoire) : Structure des tertibutyltoluènes; par MM. BUU-HOI et P. CAGNIANT (1.5.42).

Les auteurs montrent que, contrairement à l'opinion admise actuellement, le carbure provenant de l'action du chlorure de tertibutyle sur le toluène en présence d'AlCl₃ est bien le *m*-tertibutyltoluène, différent du carbure obtenu quand on emploie comme catalyseur FeCl₃, et qui est le dérivé para.

Ils montrent ensuite que l'acide sulfurique concentré transpose l'un et l'autre de ces deux carbures en un mélange en proportions constantes de méta + para. Une théorie ionique de ce phénomène est proposée.

Au cours de l'étude systématique que nous avons entreprise sur la synthèse et les propriétés des cétones odorantes du groupe des α -indanones, α -tétralones et α -benzosubérones possédant des radicaux ramifiés dans leur molécule (1), nous avons constaté qu'il régnait encore maintenant une grande confusion dans la littérature chimique en ce qui concerne la question de la structure des divers tertibutyltoluènes connus. C'est ainsi que Baur (2), faisant agir le chlorure de tertibutyle sur le toluène en présence d'AlCl₃, déclare obtenir uniquement du *m*-tertibutyltoluène (I).

En effet, la nitration poussée du produit de la réaction fournit un dérivé trinitré caractéristique (III), alors que si le carbure en question était constitué en partie ou en totalité par du *p*-tertibutyltoluène, l'effet directeur en méta bien connu des groupes -NO₂ aurait eu pour effet de provoquer la formation exclusive ou partielle d'un dérivé dinitré (IV). D'autre part, en oxydant son carbure, Baur



obtient uniquement les acides *m*-tertibutylbenzoïque et isophtalique. Quelques années plus tard, Bialobrzewski (3), en condensant le chlorure de tertibutyle avec le toluène en présence de FeCl₃ comme catalyseur, obtient un carbure unique, isomère de (I), et pour lequel cet auteur admet la constitution d'un *p*-tertibutyltoluène (II).

En effet, la nitration conduit à un dérivé dinitré, l'oxydation chronique à l'acide *p*-tertibutylbenzoïque, et l'oxydation nitrique à l'acide téréphtalique. Les résultats obtenus par Baur comme par Bialobrzewski semblent mettre hors de doute le fait que la tertibutylation du toluène en présence d'AlCl₃ fournit uniquement le carbure méta, alors que la réaction catalysée par FeCl₃ donne exclusivement le dérivé para.

D'ailleurs, en raison de ses relations avec la chimie des muscs nitrés, le *p*-tertibutylbenzène a été souvent étudié par divers auteurs, en particulier par Verley (4) qui a également obtenu un dérivé dinitré comme produit de nitration. Auwers (5) a également étudié ce dérivé dinitré, ainsi que Battegay et Haefely (6).

La question était donc claire jusqu'en 1930, où J. B. Shoesmith et J. F. Mac Gechen (8), reprenant les expériences de Baur aussi bien que celles de Bialobrzewski, arrivent à la conclusion que les réactions de Friedel et Crafts en question conduisent non à des corps purs, mais à des mélanges de *m*- et de *p*-tertibutyltoluènes, et cela, dans les proportions constantes de 65-70 % pour le premier et 30-35 % pour le second carbure, que le catalyseur employé soit Cl₃Al ou Cl₃Fe. Dans chacun des cas, le carbure qui résulte de la réaction est traité, en vue du dosage des deux composants, selon deux méthodes :

1° Par SO₃H₂ concentré à température ordinaire, qui donne deux portions : l'une soluble oxydable en acide *m*-tertibutylbenzoïque; l'autre, insoluble, oxydable en un isomère, l'acide *p*-tertibutylbenzoïque.

2° Par sulfonation au moyen de SO₃H₂ à chaud, et fractionnement des sulfonates de Ba obtenus : ces sels une fois isolés, sont de nouveau convertis en carbures, lesquels sont oxydés comme ci-dessus en acides tertibutylbenzoïques; Shoesmith et Mac Gechen concluent de leurs expériences que le carbure de Baur et celui de Bialobrzewski sont identiques, et constitués par un mélange méta + para. L'emploi du nitrobenzène comme solvant de réaction leur a donné les mêmes résultats.

Plus récemment, au cours d'un travail sur la nitration des alcoylbenzènes, Brady et Lahiri (7), qui apparemment, n'ont pas eu connaissance des doutes émis par Shoesmith et Mac Gechen sur la pureté du *p*-tertibutyltoluène, montrent que la nitration de ce carbure fournit le 2,6-dinitro-4 tertibutyltoluène, identique au produit de Bialobrzewski, Verley et Auwers. A partir de ce corps, ces auteurs

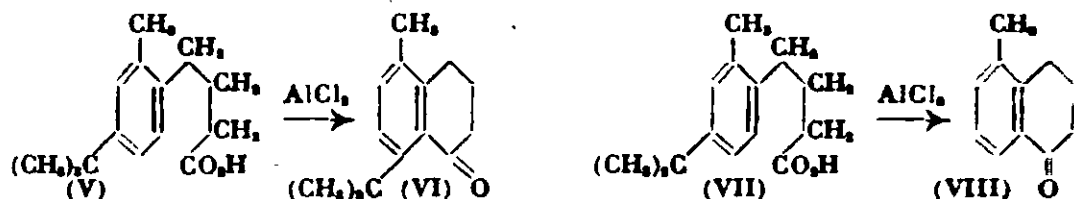
ont préparé une série de dérivés univoques, dont les constitutions démontrent la structure du carbure initial.

Les arguments présentés par les deux camps opposés nous ayant paru également plausibles, nous avons jugé nécessaire de reprendre une fois pour toutes l'étude de la question de la structure des tertibutyltoluènes, afin d'éclaircir le problème et lever ces curieuses contradictions.

Nous avons préparé d'une part, le carbure de Baur, et d'autre part, celui de Bialobrzewski, en suivant strictement les modes opératoires indiqués par ces auteurs.

Les propriétés physiques et chimiques de ces deux carbures sont d'ailleurs exactement celles décrites par leur inventeur respectif. Si les conclusions de Schoesmith et Mac Gechen étaient exactes, les deux carbures doivent être sensiblement identiques et des réactions chimiques respectant le principe de moindre variation des structures exécutées sur chacun des deux carbures, devraient conduire aux mêmes corps.

Nous avons déjà vu qu'en bromant le *p*-tertibutyltoluène, faisant agir l'oxyde d'éthylène sur le magnésien de ce dérivé bromé et condensant le bromure de l'alcool obtenu avec le malonate d'éthyle, on obtient un acide *p*-tertibutyltolylbutyrique (V) dont le chlorure est facilement cyclisable en une tétralone odorante de constitution (VI) (1). Cette tétralone fournit une semicarbazone caractéristique. Or,



comme nous le verrons dans le troisième mémoire, les mêmes opérations effectuées en partant du *m*-tertibutyltoluène conduisent à un acide *m*-tertibutyltolylbutyrique (VII) dont le chlorure, traité par AlCl_3 , fournit non la tétralone attendue, mais la méthyltétralone (VIII) comme principal produit de réaction avec clivage presque quantitatif du groupe $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Ainsi, il s'impose la conclusion que les deux carbures dont nous sommes partis pour effectuer nos deux séries de réactions parallèles ne sont pas identiques et ne semblent pas être des mélanges d'isomères. Nos résultats confirment donc entièrement les vues de Baur et de Bialobrzewski et démentent les conclusions de Schoesmith et Mac Gechen. On s'explique ainsi la constance remarquable du rapport méta-para trouvé par ces auteurs, malgré la variété de leurs conditions expérimentales.

Il nous reste alors à expliquer comment il se fait que ces derniers auteurs, partant du *m*-tertibutyltoluène comme de son isomère para, arrivent finalement, toutes réactions faites, à un mélange en proportions sensiblement constantes, d'acides *m* et *p*-tertibutylbenzoïques. La seule explication possible de ce phénomène est que les traitements à l'acide sulfurique concentré provoquent une isomérisation des tertibutyltoluènes selon une réaction réversible :



de sorte que, lorsque l'équilibre est atteint, on obtient un mélange dans lequel le pourcentage respectif de chaque isomère reste constant, quel que soit le corps pur dont on part. Quant au mécanisme de cette réaction d'isomérisation, on peut admettre que lorsqu'on met un tertibutyltoluène en présence d'acide sulfurique pur, il se produit une ionisation partielle avec formation d'un sulfate acide du type $[\text{SO}_3\text{H}][\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ et de toluène provenant de ce clivage. Il y a ensuite réalkylation du toluène en une position différente, de sorte qu'en définitive, le dérivé méta s'est transformé partiellement en dérivé para et *vice versa*. Un pareil phénomène d'ionisation du groupement tertibutyle en présence d'un catalyseur (acides forts, halogénures métalliques) semble être d'ailleurs tout à fait général. C'est ainsi que R. A. Smith (9) a pu montrer que AlCl_3 , agissant sur un mélange de *p*-tertibutylphénol et de benzène, donne du phénol et du tertibutylbenzène. Ces phénomènes d'ionisation ne sont d'ailleurs pas particuliers aux radicaux tertibutyle. Dans la série isopropylique, signalons par exemple que Heise et Töhl (10) ont obtenu, en traitant l'isopropylbenzène par AlCl_3 dans un courant de ClH à chaud, du di-isopropylbenzène, du benzène et du propane. De même, Boedtker (11) a montré que lorsqu'on traite le cumène par le chlorure d'isobutyle en présence d' AlCl_3 , on obtient du di-tertibutylbenzène, du tertibutylbenzène et du chlorure de propyle. Ce dernier cas est particulièrement intéressant car il s'y produit simultanément une ionisation des radicaux isopropyle et des radicaux tertibutyle. Aussi, l'avons-nous étudié à nouveau expérimentalement : en faisant agir le chlorure

de tertibutyle (97 g) sur 200 g d'isopropylbenzène en présence de 10 g de chlorure ferrique anhydre, à 0°, on obtient une réaction vive et régulière. Après 24 heures on termine en faisant le vide, puis verse dans l'eau, lave avec une solution de carbonate de sodium la couche de carbure, sèche et distille.

On récupère un peu d'isopropylbenzène, puis il passe du *p*-ditertibutylbenzène E_{75} : 107°-110° avec un rendement excellent (95 g), fondant à 75° après cristallisation dans l'éther de pétrole. Nous n'avons pu isoler aucune trace de tertibutylisopropylbenzène. Cette expérience montre que dans certains cas, le clivage des radicaux ramifiés à l'état de cation peut s'effectuer presque quantitativement. On doit rapprocher cette facilité d'ionisation de certaines molécules de carbures du fait que ces structures présentent souvent des moments dipolaires particulièrement grands (par exemple le *p*-tertibutyltoluène ou le 5-tertibutyl-*m*-xylène), comme il résulte des mesures de Le Fèvre et Robertson (12).

En conclusion de ce travail, nous croyons utile d'insister sur le fait qu'on ne doit assigner des structures aux composés aromatiques porteurs de radicaux ramifiés qu'avec la plus grande circonspection.

(1) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *C. B. Acad. Sc.*, 1942, 214, 115. — P. CAGNIANT et BUU-HOI, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1942, 9, 111. — (2) *Ber. deutsch Chem. Ges.*, 1891, 84, 2833. — (3) *Ber. deutsch Chem. Ges.*, 1897, 30, 1773. — (4) *Bull. Soc. Chim.*, 1898, 19, 68. — (5) *Ber. deutsch Chem. Ges.*, 1916, 49, 2403. — (6) *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 981. — (7) *J. Chem. Soc. of London*, 1934, p. 1954. — (8) *J. Chem. Soc. of London*, 1930, p. 2231. — (9) *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 899. — (10) *Liebigs Ann.*, 270, p. 159. — (11) *Bull. Soc. Chim.* [3], 1906, 85, 834. — (12) *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 480.

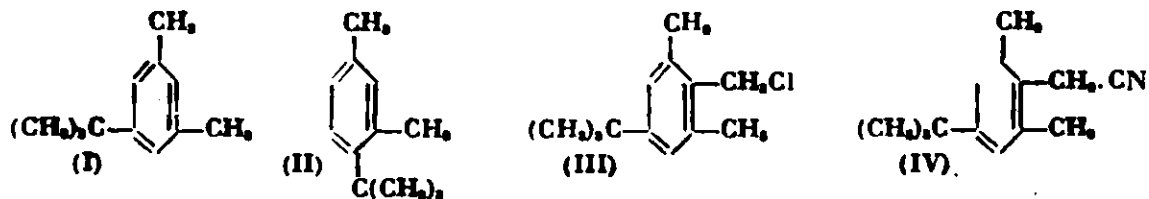
École Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de Chimie Organique).

N° 411. — Clivage et migrations des radicaux tertibutyle au cours des réactions chimiques : (II^e mémoire) : Du 1.3-diméthyl-5-tertibutylbenzène et de ses dérivés ; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (18.5.42).

Il est montré que l'action des halogénures de tertibutyle sur le métaxylène en présence de divers catalyseurs conduit invariablement au 1.3-diméthyl-5-tertibutylbenzène, et que, contrairement aux résultats obtenus par certains chimistes, la condensation des alcools butyliques secondaire et tertiaire sur le métaxylène en présence de SO_3H , donne également naissance au même carbure, dont une série de dérivés nouveaux sont décrits. Une tentative est faite pour rendre compte de l'instabilité du 1.3-diméthyl-4-tertibutylbenzène.

Nous avons montré dans le premier mémoire, sur l'exemple des tertibutyltoluènes, combien la question de la structure réelle des carbures aromatiques ramifiés était encore peu connue, malgré le grand nombre de travaux effectués dans ce domaine. Dans le présent travail, nous nous occuperons de fixer d'une manière précise la constitution des carbures qui prennent naissance, soit lorsqu'on effectue la condensation du chlorure de tertibutyle avec le métaxylène dans les conditions de la réaction de Friedel et Crafts, soit quand on deshydrate par l'acide sulfurique un mélange de métaxylène avec les alcools butyliques secondaire ou tertiaire.

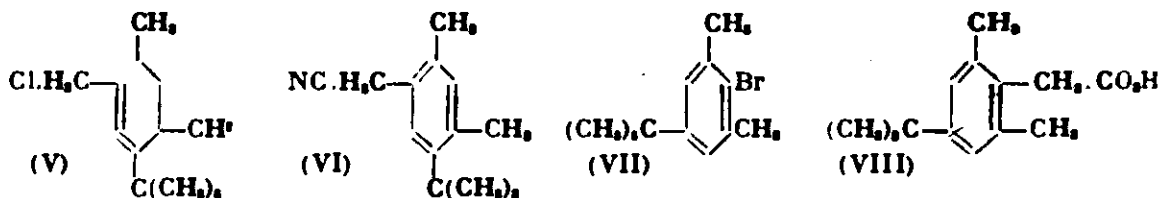
On sait depuis les travaux de Baur (1), qu'en faisant agir soit le bromure d'isobutyle, soit le chlorure de tertibutyle sur le métaxylène, on obtient le 1.3-diméthyl-5-tertibutylbenzène (I) dont la constitution semble être fixée avec certitude par l'oxydation nitrique en acide 3.5-diméthylbenzoïque et l'oxydation chromique en acide trimésique (1.3.5-tricarboxybenzène). Quelque temps après, Noëlting (2), en faisant agir l'acide sulfurique concentré ou $ZnCl_2$ sur un mélange de métaxylène et d'alcool isobutylique, obtient un carbure qu'il identifie à celui de Baur. Quoique les preuves avancées par Noëlting en faveur de cette identité semblent tout à fait convaincantes (mêmes points de fusion des anilides du chlorure de l'acide sulfonique, et des dérivés trinitrés), D. Nightingale et L. Irvin Smith, tout récemment (3), ont prétendu avoir obtenu, par condensation sulfurique de l'alcool butylique tertiaire sur le métaxylène, uniquement le 1.3-diméthyl-4-tertibutylbenzène (II), c'est-à-dire le carbure isomère de celui de Baur. Ce nouveau carbure fondrait à — 31°, alors que pour (I) (préparé par ces auteurs selon Baur), on aurait F. — 21°,5.



De même, les autres propriétés physiques (Indice de réfraction, densité) des deux carbures seraient également différentes, et enfin (I) donnerait un dérivé trinitré

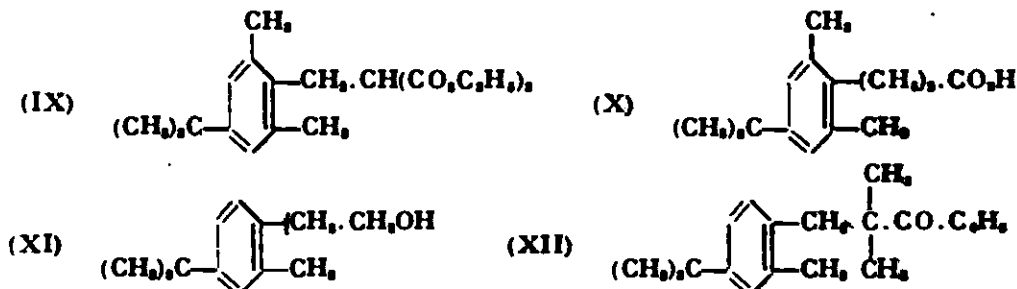
F. 113°, alors que celui de (II) fondrait à 112°. Et, par action d' AlCl_3 à chaud sur leur carbure, Nightingale et Smith déclarent l'avoir isomérisé en son isomère (I). Le travail de ces auteurs, remettant en discussion tout le problème de la tertio-butylation du métaxylène, nous avons jugé indispensable de reprendre complètement l'étude de cette question intéressante au point de vue théorique aussi bien que pratique (industrie des muscs xylène).

Nous avons tout d'abord pu montrer que l'action du chlorure de tertio-butyle sur le métaxylène en présence d' AlCl_3 conduit à un carbure *homogène*, ne pouvant avoir que la structure (I). En effet, non seulement nous avons confirmé les résultats de Baur en ce qui concerne la dégradation oxydative, mais encore, en traitant ce carbure par le formol et HCl gazeux, nous avons obtenu un dérivé chlorométhyle cristallisé bien défini (III), qui, traité par KCN , donne un nitrile (IV) rigoureusement inerte vis-à-vis de la *p*-nitrosodiméthylaniline. Or, comme nous l'avons récemment montré (4), c'est là une preuve que le groupement $-\text{CH}_2-\text{CN}$ est bien compris entre deux radicaux carbonés ($-\text{CH}_2-$). Si le carbure initial avait contenu une certaine



quantité de l'isomère (II), celui-ci aurait engendré à la chlorométhylation le dérivé (V) auquel correspondrait le nitrile (VI) qui, n'ayant qu'un seul groupe $-\text{CH}_2$ en ortho, se combinerait à la nitrosodiméthylaniline (le moindre signe de cette combinaison aurait été facilement détecté par un virage de couleur du milieu réactionnel). Ainsi, il est hors de doute que le carbure de Baur est le corps (I) à l'état pur. Sur ce point, nos résultats sont en accord avec une observation de Le Fèvre et Robertson (5) selon laquelle le dérivé trinitré du carbure de Baur, chauffé avec la pipéridine, ne donne aucune trace de groupes *o*- et *p*-dinitrés, ce qui serait arrivé si le carbure initial avait contenu du corps (II).

Nous nous sommes ensuite demandés si la substitution de FeCl_3 à AlCl_3 dans la réaction de Friedel et Crafts ne conduirait pas à ce carbure (II), par analogie avec la synthèse du *p*-tertiobutyltoluène selon la méthode de Bialobrzewski (6). Nous avons constaté à notre grande surprise que FeCl_3 , qui, dans le cas du toluène, catalyse exclusivement la fixation du radical tertio-butyle en para, agit dans le cas présent exactement comme AlCl_3 . L'homogénéité du carbure obtenu, ainsi que son identité complète avec celui de Baur ont été poursuivies à travers la chaîne des dérivés suivants : dérivé bromé (VII), dérivé chlorométhylé (III), nitrile (IV), acide (VIII) et amide correspondant, malonate substitué (IX) et son acide malonique, acide phénylpropionique substitué (X) ainsi que le chlorure d'acide et l'amide correspondants, l'alcool (XI) provenant de l'action de l'oxyde d'éthylène sur le magnésien de (VII) avec sa phényluréthane, et enfin, dérivé de condensation (XII) avec l'isopropylphénylcétone sodée. Ces corps se préparent très facilement par les méthodes habituelles et sont caractérisés généralement par un pouvoir de cristallisation très élevé (influence de la symétrie structurale) qui a beaucoup facilité les comparaisons des échantillons.



La troisième partie de notre travail a consisté dans la reprise des expériences de Nightingale et Smith. En condensant l'alcool butylique tertiaire avec le métaxylène au moyen de SO_3H_2 , et en suivant exactement le mode opératoire indiqué par ces auteurs, nous avons toujours obtenu un carbure *homogène*, qui, d'après la même méthode de comparaison que celle décrite plus haut, s'avère *identique au carbure de Baur* (1) (les points de fusion des dérivés sont ici légèrement plus bas de 1° environ, ce qui montre que le carbure préparé par la méthode sulfurique est quelque peu moins pur que celui obtenu avec AlCl_3 ou FeCl_3). Enfin, les résultats de Nœlting ont pu être confirmés (Nightingale et Smith prétendent avoir obtenu le 1.3-diméthyl-4-isobutylbenzène en employant l'alcool butylique secondaire), montrant que

SO_3H_2 , tout comme les chlorures métalliques, isomérise le radical isobutyle en tertibutyle.

En conclusion, nous avons démontré que :

1° Le carbure préparé selon Baur est bien du 1.3-diméthyl-5-tertibutylbenzène (I) à l'état pur;

2° Contrairement à ce qui est observé dans le cas du toluène, l'emploi de FeCl_3 comme catalyseur ne provoque aucun effet directeur en para, en ce qui concerne la tertibutylation du métaxylène;

3° Que, par condensation des alcools butylique secondaire ou tertiaire avec le métaxylène au moyen de l'acide sulfurique, il ne se forme aucune trace appréciable du carbure (II). Contrairement à ce qui se passe dans la série isopropylique (préparation du *p*-cymène), SO_3H_2 ne joue pas ici non plus de rôle directeur en position para. Il est remarquable de noter qu'en série toluénique, le dérivé *p*-tertibutyl se prépare par condensation sulfurique, comme l'ont montré Verley (7) puis H. Meyer et Bernhauer (8). Les deux derniers points montrent que, si l'on postule que l'influence directrice des méthyles s'effectue normalement chez le métaxylène lors de l'introduction d'un radical tertibutyl (par analogie avec le fait que l'acylation se fait toujours et uniquement en para), il reste à admettre qu'il se forme tout d'abord le carbure 1.3.4 lequel est instable en présence de chlorures métalliques ou de SO_3H_2 et se transposerait aussitôt en dérivé 1.3.5 (I).

La raison de l'instabilité du 1.3-diméthyl-4-tertibutylbenzène (II) vis-à-vis des catalyseurs d'isomérisation doit être recherchée, nous semble-t-il, dans la plus grande symétrie électrique du carbure (I); dans le cas qui nous occupe, la réaction d'isomérisation : 1.3.4. $\rightarrow$ 1.3.5. est facile à déclencher parce qu'elle conduit à un système de moindre potentiel électrique. En effet, si on applique le théorème de composition des moments dipolaires aux schémas (I) et (II) et si on tient compte du fait que le moment μ' du groupe tertibutyle est plus grand que celui μ du méthyle, on a :

$$\rho = \sqrt{a_1^2 + b_1^2 + 2ab\cos\theta}. \quad (a \text{ et } b = \text{moments de groupe; } \theta = \text{angles des dipôles}).$$

$$\text{d'où} \quad \rho(\text{II}) = \mu' - \mu < \rho(\text{I}) = \sqrt{(\mu' - \mu)_1^2 + \mu_2^2 - \mu(\mu' - \mu)}$$

Il sera examiné ultérieurement dans quelle mesure on peut expliquer d'autres réactions analogues par la même hypothèse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1.3-diméthyl-5-tertibutylbenzène (I). — La meilleure méthode pour préparer ce corps est la suivante : 300 g de métaxylène et 15 g de Cl_2Fe en poudre sont traités à 0° par 150 g de chlorure de butyle tertiaire. On laisse 48 heures à température ordinaire, puis traite comme d'habitude.

2-bromo-1.3-diméthyl-5-tertibutylbenzène (VII). — Ce dérivé bromé a déjà été décrit dans un brevet des usines de Thann (9). Nous l'avons préparé de la manière suivante : 50 g du carbure (I) contenant 1 g de fer en poudre sont additionnés peu à peu de 50 g de brome. On laisse une nuit, reprend par l'éther, lave à l'eau plusieurs fois, sèche la solution étherée et chasse le solvant. $E_{11-11} = 129^\circ\text{--}133^\circ$ (rendement 55 g). Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on a un solide $F = 49^\circ$ (la littérature indique $F = 45^\circ$).

2-chlorométhyl-1.3-diméthyl-5-tertibutylbenzène (III) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$. — 130 g de (I) sont mélangés avec 18 g de trioxyméthylène et 30 g de Cl_2Zn anhydre pulvérisé; on fait passer Cl_2H sec sans refroidir : le mélange s'échauffe jusqu'à 60° : on refroidit alors par l'eau, puis termine en chauffant à 50° pendant 30 minutes. On reprend par l'éther, lave à l'eau plusieurs fois, sèche la solution étherée, chasse le solvant et distille. $E_{11} = 138^\circ\text{--}142^\circ$ (rendement : 70 g). Il reste comme résidu dans le ballon le diphenylméthane correspondant, que nous n'avons pas étudié. Le chlorométhylé se solidifie facilement en cristaux $F = 26^\circ$.

Analyse : Cl 16,7 0/0 calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$: Cl 16,8 0/0

2.6-diméthyl-4-tertibutylphényl-acétonitrile (IV) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$. — 30 g de (III) sont chauffés avec 150 cm³ d'alcool et une solution de 15 g de KNC dans 20 cm³ d'eau. A la température d'ébullition, une vive réaction se déclenche. On fait bouillir ensuite 30 minutes, verse dans l'eau et traite comme d'habitude. Le nitrile passe à $169^\circ\text{--}170^\circ$ sous 23 mm et se solidifie aussitôt. Par recristallisation dans l'alcool on obtient de magnifiques touffes cristallines. $F = 90^\circ$; le rendement est excellent. Ce nitrile ne réagit pas sur la nitrosodiméthylaniline en présence d'alcalis, même à chaud.

Analyse : N 6,8 0/0 calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$: N 6,9 0/0

Acide 2.6-diméthyl-4-tertibutylphényl-acétique (VIII) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$. — Le nitrile précédent est saponifié par HOK alcoolique pendant 12 heures au reflux. L'acide

obtenu cristallisé du benzène en plaques ou en aiguilles prismatiques fondant à 162° avec suintement préalable.

P.M. trouvé 224 calculé pour $C_{11}H_{10}O_4$: 220

Le chlorure de cet acide, agissant sur l'ammoniaque concentrée, donne aussitôt l'amide correspondante $C_{11}H_{11}ON$, qui cristallise du benzène en aiguilles soyeuses allongées. $F = 146^{\circ}$ - 147° .

Analyse: N 6,9 0/0, calculé pour $C_{11}H_{11}ON$: N 6,4 0/0

2.6-diméthyl-4-tertiobutylbenzyl-malonate d'éthyle (IX) $C_{22}H_{26}O_4$. — 22 g de (HI) sont condensés avec 20 g de malonate d'éthyle sodé par 2,3 g de Na dans 30 g d'alcool. On chauffe à reflux 2 heures puis traite comme d'habitude. On obtient 25 g d'un liquide visqueux $E_{15} = 212^{\circ}$ - 215° , incolore.

Analyse: C 71,8 0/0 H 9,2 0/0, calculé pour $C_{22}H_{26}O_4$: C 71,8 0/0 H 8,9 0/0

L'acide malonique $C_{11}H_{10}O_4$ correspondant s'obtient en saponifiant l'éther par HOK alcoolique. Il cristallise du benzène où il est peu soluble, en très fines aiguilles feutrées fondant avec perte de CO_2 vers 167° - 168° .

Acide 2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl- β -propionique (X) $C_{11}H_{10}O_4$. — La décarboxylation de l'acide malonique se fait vivement vers 160° , l'acide restant est distillé. On obtient 15 g environ de liquide $E_{15} = 207^{\circ}$ qui cristallise aussitôt. Ce produit se sépare du benzène sous forme de longues aiguilles soyeuses. $F = 140^{\circ}$.

P.M. trouvé 228, calculé pour $C_{11}H_{10}O_4$: 234

Le chlorure d'acide $C_{11}H_{10}OCl$ se fait avec $SOCl_2$ en milieu chloroformique. $E_{15} = 172^{\circ}$; par cristallisation dans la ligroline on a de gros prismes transparents, fondant vers 53° .

Analyse: Cl 14,2 0/0, calculé pour $C_{11}H_{10}OCl$: Cl 14,06 0/0

L'amide $C_{11}H_{11}ON$ correspondant à ce chlorure cristallise de l'alcool méthylique dilué en longues aiguilles feutrées $F = 127^{\circ}$.

Analyse: N 6,2 0/0, calculé pour $C_{11}H_{11}ON$: N 6,0 0/0

β -[2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl]- α - α -diméthyl-propionylbenzène (XII) $C_{22}H_{26}O$. — 21 g d'isopropylphénylcétone sont sodés par 5,6 g de NH_2Na dans 100 cm³ de benzène. On ajoute 28 g de (III): la réaction est très rapide; on chauffe ensuite 2 heures pour la terminer. On verse dans l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide acétique, lave plusieurs fois à l'eau, sèche la solution benzénique et chasse le solvant. On obtient avec de bons rendements (36 g) une cétone $E_{15} = 224^{\circ}$ - 226° , cristallisant de l'alcool en très fines aiguilles soyeuses $F = 59^{\circ}$.

Analyse: C 85,6 0/0 H 9,5 0/0, calculé pour $C_{22}H_{26}O$: C 85,7 0/0 H 9,3 0/0

Condensation de (IV) avec le bromure de phényléthyle. — Le nitrile (IV) se prête à toutes les condensations auxquelles donne lieu le cyanure de benzyle ordinaire. Par exemple, 20 g de (IV) sont traités par 4,4 g de NH_2Na dans 100 cm³ de toluène; on chauffe une heure au reflux et obtient ainsi un dérivé sodé solide qu'on laisse refroidir, et additionne d'un seul coup de 20 g de bromure de phényléthyle. La réaction démarre, et le mélange est porté à l'ébullition par la chaleur dégagée. On termine la condensation en chauffant à reflux 4 heures, et décompose comme d'habitude. On obtient un liquide très visqueux $E_{15} = 200^{\circ}$ (rendement: 15 g).

C'est le [2.6-diméthyl-4-tertiobutylphényl]-phényléthyl-acétonitrile $C_{22}H_{25}N$.

Analyse: N 4,5 0/0, calculé pour $C_{22}H_{25}N$: N 4,6 0/0

Alcool-2.6-diméthyl-4-tertiobutyl-phényléthylique (XI) $C_{14}H_{18}O$. — Le dérivé organomagnésien de (VII) se fait sans difficultés, ainsi que la condensation avec l'oxyde d'éthylène. A partir de 50 g de bromobutylxylène, on obtient 25 g d'alcool (XI), liquide visqueux $E_{15-16} = 168^{\circ}$ - 170° légèrement jaunâtre, se solidifiant en une masse incolore, d'odeur faiblement aromatique. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on a des touffes d'aiguilles fibreuses. $F = 60^{\circ}$ - 61° .

Analyse: C 81,3 0/0 H 10,6 0/0, calculé pour $C_{14}H_{18}O$: C 81,5 0/0 H 10,7 0/0

Cet alcool, mis en contact avec son poids d'isocyanate de phényle pendant 12 heures, donne une phényluréthane $C_{22}H_{27}O_2N$ sous forme d'une huile visqueuse se prenant en masse quand on la triture avec du benzène. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué, on obtient des touffes d'aiguilles $F = 119^{\circ}$.

Analyse: N 4,5 0/0, calculé pour $C_{22}H_{27}O_2N$: N 4,8 0/0

(1) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1891, 24, 2840. — (2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1892, 25, 791. — (3) *J. amer. chem. soc.*, 1939, 61, 101. — (4) BUU-HOI et Paul CAONIAN, *Bull. Soc. Chim.* — (5) *J. chem. Soc.*, 1985, p. 488. — (6) Voir notre premier mémoire. — (7) *Bull. Soc. Chim.* [3], 19, p. 67. — (8). *Monatsh.*, 1929, 58-59, 728. — (9) FRISDLANDER, 4, p. 1299.

École Polytechnique, Paris.
(Laboratoire de Chimie Organique).

N° 112. — Sur le pouvoir séparateur de la distillation dans l'étude des carburants. Construction et interprétation des courbes classiques; par Marcel TUOT. (21.5.42).

L'étude de la distillation des carburants, effectuée selon les méthodes officielles, est peu significative et conduit le plus souvent à une interprétation erronée de leur composition. Elle nécessite une rectification soignée des produits séparés au cours du fractionnement. On décrit une méthode de rectification.

Les résultats, auxquels on aboutit, s'interprètent, d'une façon heureuse, par la construction de graphiques de constitution et de composition, obtenus en portant en ordonnée l'indice de réfraction et en abscisses la température finale de passage (graphique de constitution) et le volume (graphique de composition) des fractions recueillies. Ces graphiques analysent qualitativement et quantitativement le fractionnement.

L'étude a conduit, en outre, à quelques observations concernant la construction des colonnes rectificatrices.

I. — GÉNÉRALITÉS.

On sait que parmi l'ensemble des essais, mesures, dosages et recherches constituant l'analyse des carburants, la distillation présente une importance primordiale.

On sait aussi qu'avec l'accroissement du nombre des constituants d'un mélange, l'étude de la distillation devient plus compliquée par la présence, souvent constatée, de phénomènes résultant des solubilités réciproques (azéotropisme et solvation en particulier).

Les carburants appartiennent à ces mélanges complexes.

Les isomères des carbures aliphatiques saturés et oléfiniques, dont le nombre est considérable, ont, en effet, des points d'ébullition qui varient insensiblement de l'un à l'autre et forment une continuité d'un homologue au suivant. Il n'en est pas de même pour les carbures benzéniques et cyclaniques, chez lesquels les écarts de température de passage sont plus notables. *A priori*, ce fait pourrait être utilisé pour mettre en évidence leurs homologues et les séparer par distillation fractionnée. Mais Kuenen (1), Young (2), puis Lecat (3) ont montré que l'azéotropisme était possible en cas de proche parenté chimique des constituants. Cependant, l'examen des travaux relatifs à l'azéotropisme des hydrocarbures révèle que les constituants appartiennent toujours à des séries différentes et que pratiquement l'un d'eux est un hydrocarbure aromatique ou cyclanique.

Quant à la solvation, elle semble improbable avec les mélanges constitués uniquement par des hydrocarbures. Elle n'est d'ailleurs propice qu'aux azéotropes négatifs; or, les mélanges envisagés donnent naissance à des azéotropes positifs.

Le pouvoir séparateur de la distillation peut être défini comme la possibilité de recueillir chaque constituant dans une fraction dont la température de passage est voisine de son point d'ébullition, mais, seuls les carbures dont les constantes physiques diffèrent notablement, permettent de juger du résultat acquis. En effet, si par un fractionnement approprié, on arrive à concentrer ces composés dans les fractions correspondant à leurs points d'ébullition, on peut penser que les autres carbures se trouvent répartis d'une façon analogue.

Les méthodes distillatoires officielles utilisées pour l'examen des carburants comportent, généralement, un dispositif assez simple, dont le pouvoir séparateur est en quelque sorte inexistant. Ces essais concernent surtout l'origine des produits et certaines conditions imposées par les cahiers des charges, comme les températures de passage des 10 et 90 0/0; mais ils ne renseignent guère sur la constitution et la composition des carburants examinés.

Il nous a semblé intéressant :

1° De comparer les résultats fournis par la distillation fractionnée, opérée dans des conditions voisines des essais officiels, à ceux obtenus au cours d'un fractionnement comportant une rectification soignée des fractions séparées;

2° De rechercher une méthode d'examen rapide des résultats de l'étude de la distillation.

C'est l'objet de l'étude qui suit.

II. — ÉTUDE D'UNE HUILE LÉGÈRE DE GOUDRON PRIMAIRE DE HOUILLE.

a) *Nature du produit étudié.* — Le produit étudié était une tranche (135°-170°) du mélange d'hydrocarbures extrait du goudron primaire de houille par simple fractionnement, suivi d'un raffinage chimique et d'une rectification.

Le goudron primaire avait été obtenu à la cokerie de Heinitz, par la carbonisation à basse température, dans des fours Salerni, de charbons flambants.

b) *Etude de la distillation.* — Avant d'entreprendre l'étude de la distillation, nous avons examiné, dans des essais préliminaires, la stabilité de l'huile. Ces essais ont montré la nécessité, soit d'opérer la première distillation sous pression

réduite, soit de proscrire l'utilisation d'une colonne rectificatrice, afin d'éviter un léger craquage de l'huile au cours du chauffage.

Nous avons alors procédé à une étude systématique de la distillation. Elle a comporté quatre fractionnements ainsi constitués : deux séries de fractions recueillies sous pression réduite et deux autres sous pression atmosphérique. Les fractions étaient récoltées, dans l'une des séries, à des intervalles réguliers de température tandis que dans l'autre, on séparait des volumes égaux.

Dans le premier fractionnement, effectué sous pression réduite (17 mm.), les fractions étaient recueillies tous les 5°.

Dans le deuxième, opéré sous une pression de 45 mm, on recueillait des distillats successifs de 100 cm³, 1.000 cm³ d'huile ayant été mis en œuvre.

Tenant compte des essais préliminaires, le troisième fractionnement, réalisé sous la pression atmosphérique (739 mm) a été effectué dans un ballon de Claisen. Il comportait dix fractions s'échelonnant de 10° en 10°.

Le quatrième fractionnement, consacré à la distillation de 500 cm³ d'huile a été réalisé dans des conditions identiques au précédent, sauf que l'on récolte des fractions de 50 cm³.

c) *Caractéristiques examinées.* — Pour l'ensemble des fractions, nous avons déterminé les densités et les indices de réfraction, dont la connaissance est indispensable à l'étude du pouvoir séparateur de la distillation.

Au point de vue solubilité, certaines mesures comme la température critique de dissolution (4) et l'indice de Riche-Halphen (5) présentent un intérêt incontestable mais elles ne conduisent à des résultats tangibles qu'après séparation des carbures non saturés et aromatiques.

Nous n'avons pas jugé opportun d'insérer, dans cet exposé, les tableaux relatifs à l'ensemble des mesures effectuées, ils feraient double emploi avec les graphiques. Ces derniers permettent une meilleure interprétation des phénomènes observés.

d) *Construction et interprétation des courbes classiques.* — On traduit, généralement, les résultats de la distillation au moyen de la courbe thermique (6), obtenue en portant en abscisse la température de passage t de la fraction considérée et en ordonnée le volume v distillé à cette température.

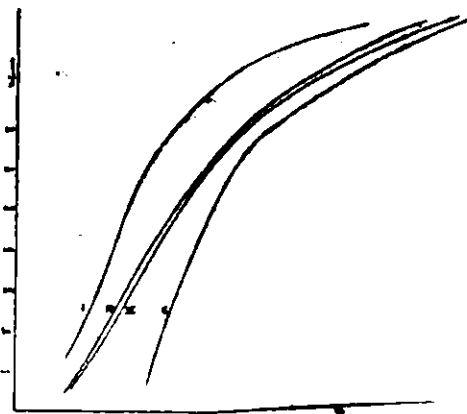


Fig. 1.

Ainsi que l'on peut s'en rendre compte par l'examen des graphiques I, II, III et IV (fig. 1) les courbes thermiques n'accusent pas de décomposition sensible au cours du chauffage, et l'absence d'accidents montre l'homogénéité de l'huile étudiée. Les fractionnements opérés sous pression réduite présentent bien une légère inflexion, mais elle est insuffisamment nette pour être correctement interprétée.

Cette homogénéité peut résulter de la composition de l'huile, mais on peut également l'attribuer au faible pouvoir séparateur de la distillation.

Les courbes d'origine et de composition imaginées par Guiselin (7) pour rechercher les caractères distinctifs pouvant exister entre des pétroles de diverses origines, ne sont pas sans intérêt.

La courbe d'origine est obtenue en portant en abscisse la température moyenne de passage de la fraction et en ordonnée la densité correspondante.

La courbe de composition est construite en prenant pour abscisse la densité de la fraction et pour ordonnée le volume distillé lors de la séparation de la fraction.

Les courbes d'origine (fig. 2) sont un peu plus significatives que les courbes thermiques; les fractionnements I et IV présentent, en effet, deux points d'inflexion. Cependant, ces fractionnements, opérés l'un sous pression réduite, l'autre à volume constant, ne situent pas exactement l'intervalle d'ébullition des corps mis en évidence.

Les graphiques de composition (fig. 3) sont peu caractéristiques; néanmoins, ils indiquent une certaine concentration des constituants devant se trouver en quantité déjà importante. Il s'agit vraisemblablement de ceux indiqués par les courbes d'origine.

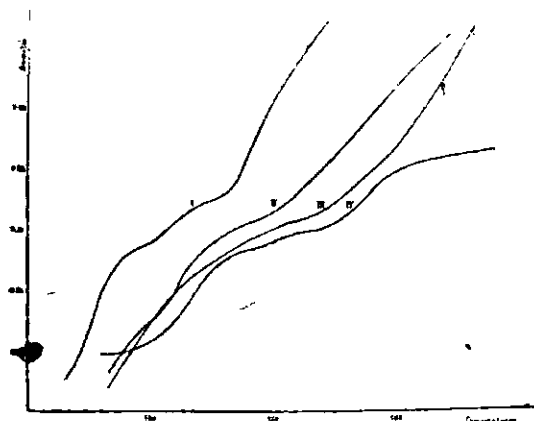


Fig. 2.

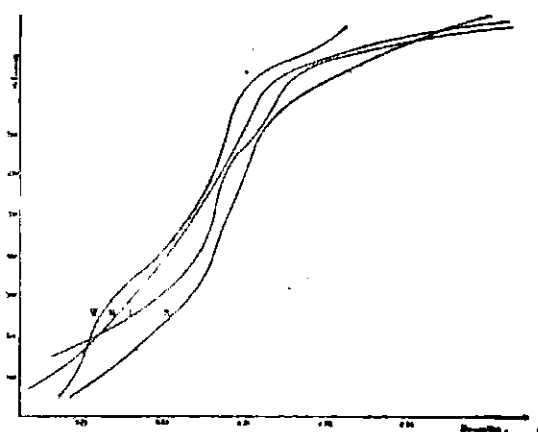


Fig. 3.

Eurésimé, si l'ensemble des graphiques ne renseigne pas d'une façon satisfaisante sur la nature et l'importance des constituants, il fait nettement ressortir :

1° Une certaine homogénéité de l'huile, qui peut être imputée aussi bien à un nombre élevé de constituants qu'à l'homœozéotropisme, les recherches de Lecat (3) sur les systèmes d'hydrocarbures ayant démontré la présence d'homœozéotropisme positif;

2° La possibilité d'atteindre à un résultat plus intéressant par un fractionnement plus poussé;

3° Qu'il n'y a pas intérêt à recueillir des fractions à volumes égaux, pour l'examen de la composition.

c) *Etude de la rectification.* — Les résultats précédents montrent l'insuffisance d'un examen procédé sur un simple fractionnement.

Nous avons donc effectué une deuxième série de distillations dont l'objet était l'étude du pouvoir séparateur de la rectification.

Le degré de rectification était jugé par le volume recueilli, à chaque tour de distillation, pour une même fraction. On arrêtait l'opération lorsque le volume du distillat demeurait sensiblement constant.

Cette étude a porté sur un produit mieux raffiné, grâce aux traitements à la vapeur d'eau en présence de réactifs, dont il a été l'objet.

Le mode opératoire a consisté en deux entraînements successifs à la vapeur d'eau, le premier en présence d'acide chlorhydrique (2 parties; eau, 1 partie), le second en présence de soude à 20 0/0. Après traitement à l'acide sulfurique et à la soude, l'huile a été chauffée à reflux sur sodium pendant 8 heures et distillée.

Notons en passant, les effets de l'entraînement à la vapeur d'eau. Si l'on compare les résultats obtenus (intervalle d'ébullition: 65°-170° sous 731 mm) à ceux où l'essai de distillation fut opéré sur le produit non entraîné (intervalle d'ébullition: 95°-215° sous 737 mm), on est frappé du décalage qui existe entre les températures initiales et finales de distillation. L'amélioration due à l'entraînement est d'une remarquable netteté, l'enlèvement de certains produits lourds ayant considérablement changé l'allure des phénomènes. Plus de 50 0/0 des produits passent encore en dehors des limites du fractionnement primitif (135°-170°), mais la queue a disparu tandis que dans la tête, dès lors beaucoup plus importante, sont apparus les produits légers.

On doit, semble-t-il, imputer ce changement de comportement à la destruction de solvates au cours des entraînements. On sait, en effet, que les xylols (présents dans l'huile en étude) sont d'excellents solvants des goudrons épais et des asphaltes.

Malgré cette amélioration, on constate encore un léger craquage, d'où la nécessité d'opérer une première distillation sous pression réduite. Cette distillation permet d'ailleurs la séparation des résidus indésirables.

On a ensuite fractionné sous pression réduite (20 mm) en utilisant une colonne Robert de 100 cm de hauteur. Les fractions étaient récoltées à intervalles égaux de température de 5° (on ne pouvait guère, vu la complexité du mélange étudié, qu'opérer un fractionnement à intervalles réguliers de température).

Les fractions obtenues ont été rectifiées à la pression atmosphérique, avec la même colonne surmontée d'un rétrogradateur dans lequel circulait un lent courant d'eau froide.

Pour éviter toute surchauffe locale, le ballon renfermait une grande quantité

de billes de verre destinées à régulariser l'ébullition, obtenue par chauffage au bain d'huile.

Méthode de travail. — Nous avons adopté, pour ce fractionnement, un mode opératoire particulier. Il consiste en la rectification d'une fraction quelconque en présence de la fraction immédiatement supérieure.

On sait que l'on opère ordinairement la rectification d'une fraction donnée en joignant la tête à la fraction précédente, tandis que la queue est réunie à la fraction supérieure. Cette méthode n'est pas sans inconvénient : s'il est possible d'opérer d'une manière continue pour le fractionnement proprement dit et d'éviter ainsi les écarts de température provoqués par les arrêts de chauffage, il n'en est pas de même au cours de la rectification des fractions recueillies. Après chaque interruption de chauffage le régime normal met un certain temps à s'établir, tandis que le thermomètre demande un autre laps de temps pour indiquer la température exacte de passage. D'autre part, en fin de rectification, il est impossible de distiller à sec ou presque sans provoquer une décomposition partielle; il est donc nécessaire de prévoir un certain pied de distillation.

Le réchauffage préalable des fractions avant leur introduction dans l'appareil rectificateur, l'emploi de couples thermoélectriques pour indiquer la température, n'écartent pas ces inconvénients.

La présence simultanée de deux fractions successives dans l'appareil rectificateur évite ces ennuis. Ayant séparé la tête de la première fraction, on distille celle-ci, en limitant le passage à la température envisagée, pour l'intervalle de distillation; la seconde fraction étant présente, la tête qu'elle serait susceptible de fournir au cours de sa propre rectification, passe automatiquement dans le distillat de la première, tandis que le résidu de cette fraction se trouve joint à la deuxième, ces opérations ayant eu lieu sans changement de régime. On arrête alors pour ajouter la troisième fraction. Comme on a déjà séparé la tête de la deuxième en même temps que la première fraction, on n'a pas à s'inquiéter du temps nécessaire à l'établissement du régime normal, car on sait que les premières gouttes distillant appartiennent bien à la deuxième fraction, malgré l'indication du thermomètre. Une anomalie peut se produire, si la troisième fraction contient une tête susceptible d'être jointe à la première fraction; ce cas indiquerait un fractionnement mal conçu où l'on aurait resserré trop vite l'intervalle de distillation propre à chaque fraction. Le resserrement de l'intervalle de distillation doit évidemment s'opérer au fur et à mesure de l'état d'avancement de la rectification.

g) *Interprétation des résultats obtenus.* — Nous avons interprété le degré de séparation obtenu au cours de l'opération par l'étude des constantes et l'établissement des graphiques envisagés dans la première partie du travail.

L'examen de la courbe thermique (fig. 4) montre deux relèvements très nets au voisinage des points d'ébullition du toluène et des xylènes, tandis qu'il confirme l'homogénéité de répartition des autres hydrocarbures.

Certains auteurs construisent la courbe thermique en substituant le pourcentage en poids du distillat au volume. Si l'on dispose pareillement les températures et que l'on prenne des échelles identiques pour le volume et le poids, on obtient des graphiques superposables.

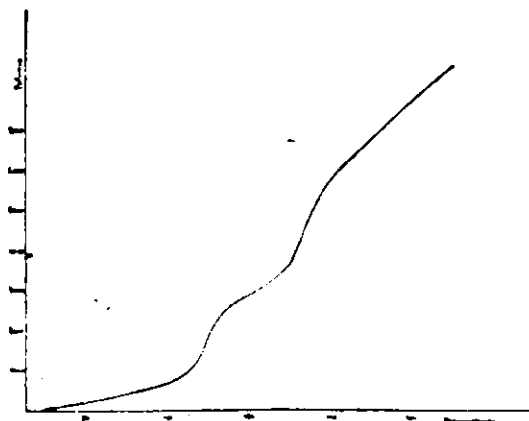


Fig. 4.

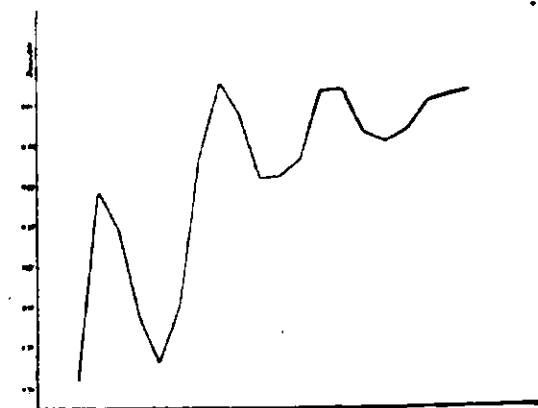


Fig. 5.

La courbe d'origine (fig. 5) indique, d'une manière indiscutable la présence des hydrocarbures aromatiques si l'on remplace la température moyenne par la température finale de passage. Ainsi, les accidents du graphique (sommets de la courbe) coïncident exactement avec les points d'ébullition des carbures benzéniques présents.

La courbe de composition (fig. 6) interprète logiquement les résultats si l'on porte le volume en abscisse et la densité en ordonnée. On obtient ainsi un graphique (fig. 7) comparable à la courbe d'origine (densité portée en ordonnée dans les deux gra-

phiques) qui met très nettement en évidence l'importance quantitative des hydrocarbures identifiés.



Fig. 6.

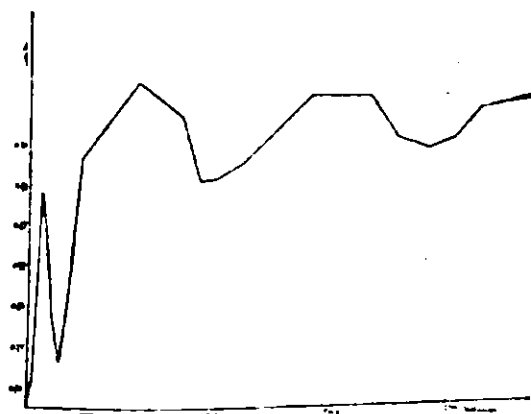


Fig. 7.

h) *Essais d'amélioration de la méthode de fractionnement.* — Quelles sont les conclusions que l'on peut tirer de ce premier fractionnement comportant sept rectifications? Il a permis la concentration des carbures aromatiques, comme il a fait ressortir la complexité du mélange. Cependant, si l'on considère les fractions correspondant aux intervalles compris entre les sommets représentatifs des carbures benzéniques, on remarque un accroissement considérable de la valeur des constantes pour les fractions constituant les deuxième et troisième intervalles (120° - 130° et 145° - 160°), par rapport à celles du premier intervalle (90° - 100°).

Cette différence peut provenir de la constitution des fractions, mais elle peut également avoir d'autres causes; les unes appartiennent aux conditions expérimentales: manque d'efficacité de la colonne, mode de fractionnement, etc., les autres à la constitution du produit: azéotropisme, quasi-azéotropisme, solvation, etc. Ces dernières conditions ne permettent pas, en général, une séparation par rectification.

En ce qui concerne les conditions expérimentales, il était intéressant d'étudier, d'une part, la possibilité de réduire l'importance du pied de distillation, d'autre part, la puissance de la colonne en fonction du reflux.

Ces remarques ont incité à procéder à trois nouveaux fractionnements.

Le degré de séparation atteint dans chaque opération était jugé à l'aide de la mesure de l'indice de réfraction. La variation des indices de réfraction étant parallèle à celle des densités, on obtient des graphiques analogues; les mesures présentent l'avantage d'être plus rapides.

Le premier fractionnement, opéré dans l'appareil précédent, comportait un chevauchement des fractions de 1° . Cette modification a permis de réduire le nombre des tours de distillation à cinq.

Les deuxième et troisième fractionnements ont été réalisés dans des conditions analogues avec des colonnes dont les diamètres des orifices de reflux étaient respectivement de 12 et 17 mm au lieu de 8; de plus, la dernière colonne présentait un défaut de construction occasionnant l'engorgement à deux niveaux assez rapprochés et situés vers le milieu de la hauteur.

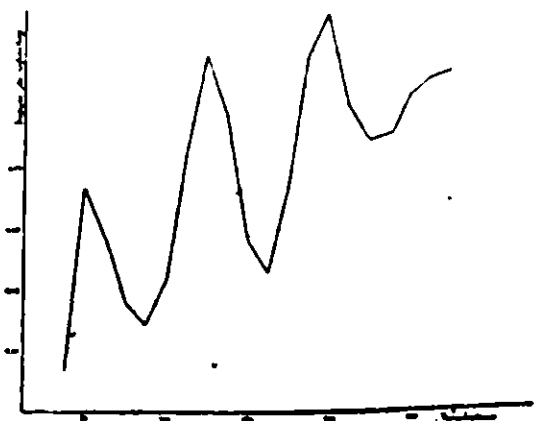


Fig. 8.

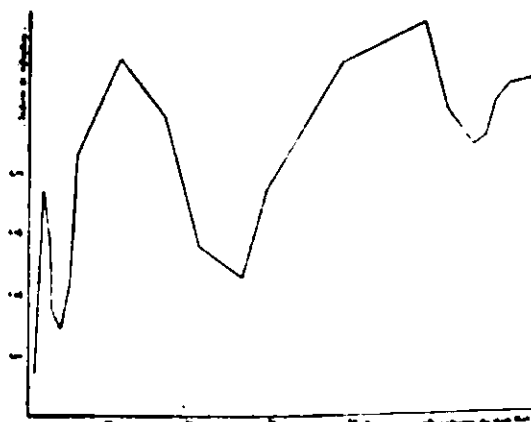


Fig. 9.

L'interprétation graphique (fig. 8 et 9) indique une nette amélioration de la séparation pour le dernier fractionnement bien que le nombre des tours de rectifi-

cation ait été réduit à trois (grâce au barbotage des vapeurs, occasionné par l'engorgement de la colonne).

III. — COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS. GRAPHIQUES PROPOSÉS POUR L'EXAMEN DES CARBURANTS.

Les courbes thermiques, considérées comme les courbes classiques de l'interprétation de la distillation, diffèrent peu, qu'il s'agisse d'un simple fractionnement effectué selon une méthode d'essai ou d'un fractionnement comportant une rectification poussée des fractions obtenues.

Les premiers graphiques d'origine ne signalent aucune particularité de l'huile, alors que les derniers renseignent d'une façon nette sur la composition qualitative du fractionnement.

Il en est de même des graphiques de composition qui donnent une idée assez exacte de la composition quantitative.

Si, d'une manière générale, on compare les graphiques relatifs aux derniers fractionnements aux précédents, on remarque l'efficacité d'une rectification poussée et l'on voit les résultats que l'on peut attendre de leur tracé au point de vue de l'étude générale de la composition qualitative et quantitative des carburants.

Les graphiques d'origine et de composition tracés comme nous l'indiquons, analysent *qualitativement et quantitativement le fractionnement*. On y voit, par exemple, la présence du benzène que ne décèle pas la courbe thermique.

Leur construction, à l'aide de l'indice de réfraction, interprète parfaitement le degré de séparation atteint au cours du fractionnement.

Nous proposons donc pour l'examen des carburants la construction :

- 1° D'un graphique de constitution (fig. 8), obtenu en portant en abscisse la température finale de passage de la fraction et en ordonnée l'indice de réfraction correspondant;
- 2° D'un graphique de composition (fig. 9) tracé en portant en abscisse le volume et en ordonnée l'indice de réfraction.

IV. — CONCLUSIONS.

L'examen des carburants, au moyen de la distillation, est illusoire en l'absence d'une rectification soignée des produits obtenus au cours du fractionnement.

L'étude des graphiques de constitution et de composition conduit à des observations intéressantes sur la nature des distillats, les modalités de la rectification et la construction des colonnes de laboratoire.

C'est ainsi que la concentration plus élective (dans les derniers fractionnements) des carbures aromatiques aurait dû avoir pour conséquence l'accroissement de la valeur des constantes relatives aux fractions renfermant ces carbures. Or, les points représentatifs correspondant aux températures 110° et 135° ne sont pas sensiblement décalés les uns par rapport aux autres, malgré une sélection plus parfaite. Il faut, semble-t-il, en conclure à la présence d'azéotropes, la concentration s'étant traduite par une augmentation volumétrique des fractions.

La distillation sous pression réduite paraît n'avoir eu aucune influence favorable à la séparation, en dehors de l'éloignement des résidus.

Quant à la méthode de chevauchement préconisée pour la rectification, elle donne entière satisfaction.

Examinons, maintenant, les observations relatives à la construction de la colonne.

L'efficacité est liée intimement au refroidissement extérieur et au débit du reflux. C'est ce qui différencie les colonnes de laboratoire des colonnes industrielles où le barbotage a lieu à peu près adiabatiquement.

Le voisinage de l'engorgement et même l'engorgement partiel (dernier fractionnement) réalise une meilleure séparation.

On conclut de cette étude qu'il est possible :

a) Au point de vue théorique :

1° De situer les constituants dans les fractions qui correspondent à leurs points d'ébullition;

2° De mettre en évidence les carbures dont les caractéristiques diffèrent notablement;

3° D'avoir une idée assez précise de la composition qualitative et quantitative du mélange étudié, en construisant les graphiques de constitution et de composition.

b) Au point de vue technique, de constater que l'efficacité d'une colonne déterminée est accrue :

1° En travaillant au voisinage de l'engorgement;

2° En assurant au reflux un débit suffisant;

3° En isolant thermiquement la colonne.

Un projet de colonne, répondant aux conditions précédentes, est en cours de réalisation.

(1) KUSNEN, *Phil. Mag.*, 1895, 40, 178; *ibid.*, 1897, 44, 174. — (2) YOUNG, *J. Chem. Soc.*, 1902, 81, 716; *ibid.*, 1908, 88, 74. — (3) LECAT, *Ann. Soc. scient.*, Bruxelles, 1926, 15, 169 et 284; *ibid.*, 1927, 47, 21, 63, 108, 149; *ibid.*, 1928, 48, 18, 54, 113; *ibid.*, 1929, 19, 17, 109; *ibid.*, 1930, 50, 21. — (4) G. CHAVANNE et L. J. SIMON, *C. R.*, 1919, 168, 1111 et 1324; *ibid.*, 1919, 169, 70, 185, 285. — (5) RICHE et HALPHEN, *Journal de pharmacie et de chimie*, 5^e série, 1894, 80, 289. — (6) M. AUERT, *Les combustibles liquides et le problème du carburant national*, Paris, 1924, p. 100. — (7) GUISLAIN, *Journal du pétrole*, n° 17, p. 249.

(Faculté des Sciences de Dijon,
Laboratoire de Chimie générale).

N° 113. — Indice de non-saturation des hydrocarbures éthyléniques et structure moléculaire; par Marcel TUOT (21.5.42).

L'examen de la non-saturation des hydrocarbures présente un intérêt primordial, en ce qui concerne les carburants.

On étudie la fixation des chlorure et bromure d'iode sur la liaison éthylénique. Cette fixation dépend essentiellement de la structure moléculaire. Les composés à groupement fonctionnel non ramifié conduisent à une réaction d'addition incomplète, tandis que les carbures ramifiés sur la liaison éthylénique sont l'objet de la simultanéité des réactions d'addition et de substitution. La substitution observée a lieu sur le groupement fonctionnel, les atomes d'hydrogène, présents sur les atomes de carbone tertiaires, étant peu sensibles, en général, à l'action du réactif.

La variation de concentration du réactif modifie peu les vitesses de réaction, alors que l'excès favorise, le cas échéant, la réaction de substitution.

On donne les caractéristiques des hydrocarbures étudiés.

I. — GÉNÉRALITÉS.

L'indice de non-saturation, indice d'iode ou de brome, fut l'occasion de nombreux travaux à propos de l'étude de la saturation des corps gras.

Dès 1884, Hubl (1) préconise l'emploi d'un mélange des solutions alcooliques d'iode et de chlorure mercurique pour obtenir un chlorure d'iode, dont il présume la fixation aisée sur les liaisons éthyléniques. Le solvant utilisé n'est pas sans inconvénient, il se forme une certaine quantité d'acide hypoiodéux qui réagit sur l'alcool, de sorte que Van Leent (2) propose un essai à blanc pour éviter l'erreur due aux réactions secondaires accompagnant la formation du réactif. De son côté, Wijs (3) recommande, comme plus stable, une solution de chlorure d'iode dans l'acide acétique ou le tétrachlorure de carbone, dont la réalisation pratique a fait l'objet d'un travail de König (4).

La détermination de l'indice d'iode devait prendre un nouvel essor avec le développement extraordinaire de l'industrie des combustibles liquides. C'est, en effet, à cette mesure que se sont adressées les firmes américaines, productrices d'essences de craquage, pour classer les produits issus du traitement thermique.

Les essences, obtenues par pyrogénéation (schistes, lignites, etc.) reforming, semi-carbonisation et hydrogénation de la houille, catalyse du mélange oxyde de carbone-hydrogène, traitement des huiles animales et végétales, contiennent également des quantités appréciables de carbures non saturés. Or, on sait que la présence de gommes « actuelles » ou « potentielles », si redoutable pour le moteur à explosion, est intimement liée à la présence des dérivés non saturés.

E. W. Dean et H. H. Hill (5) étudient les conditions d'emploi de la méthode de Hanus, qui consiste à remplacer le chlorure par le bromure d'iode.

D'autres méthodes de détermination de la teneur en hydrocarbures non saturés sont basées sur la fixation du brome sur les liaisons multiples. On a proposé, à cet effet, l'emploi de l'halogène naissant obtenu par action de l'acide sulfurique sur le mélange bromure-bromate de potassium, soit une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. Différents auteurs ont reconnu les difficultés d'obtention de résultats présentant toute la garantie désirable et ont proposé des méthodes susceptibles de pallier aux incertitudes des mesures.

Les fixations d'iode et de brome n'ont pas été les seules à être envisagées pour l'évaluation de la teneur en dérivés non saturés.

Les travaux de Kaufmann (6) et ses collaborateurs sur la détermination du degré de saturation des huiles végétales et des acides gras au moyen du rhodane, suggérèrent à G. Hugel et Krassilchik (7) l'application de cette méthode aux hydrocarbures. D'autre part, en 1928, G. Hugel et J. Hibou (8), étudient une méthode de dosage et d'identification des hydrocarbures au moyen des complexes mercuriques des oléfines.

De nombreuses études, ayant pour objet l'absorption des carbures éthyléniques par l'acide sulfurique, ont donné des résultats discordants. Nous ne citerons que les travaux d'Egloff et Morell (9), de R. Garnaud (10), de N. Andrault de Langeron et A. Pirlot (11), montrant la simultanéité des réactions d'addition et de polymérisation, et la nécessité d'opérer une distillation dans les limites d'ébullition de la fraction d'hydrocarbures étudiés.

Enfin, une étude de Donald A. Howes et A. W. Nash (12), relative à l'oxydation permanganique, effectuée simultanément sur une essence de craquage et sur des mélanges synthétiques, montre les difficultés rencontrées dans le problème de l'analyse des essences.

En résumé, il apparaît, des travaux examinés, qu'aucune méthode de détermination de la teneur en composés non saturés, oléines en particulier, conduit à des résultats présentant une exactitude suffisante. En outre, les réactions d'addition envisagées, pour la mesure, ne semblent pas indépendantes de la structure moléculaire des hydrocarbures.

Les recherches poursuivies, depuis plusieurs années sur les hydrocarbures, nous ont permis d'en isoler, à l'état pur, un certain nombre sur lesquels nous avons pensé étudier objectivement les conditions de fixation de quelques réactifs de liaisons multiples.

Nos travaux antérieurs ayant montré l'importance de la structure moléculaire nous avons jugé opportun d'examiner, en premier lieu, le comportement d'un certain nombre de réactifs en relation avec ce facteur primordial.

La présente communication a pour objet l'étude de la fixation du chlorure et du bromure d'iode sur la liaison éthylénique.

II. — PRÉPARATION ET CARACTÉRISTIQUES DES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES UTILISÉS DANS LES MESURES.

Les hydrocarbures éthyléniques utilisés ont été obtenus par déshydratation catalytique des alcools correspondants.

On sait que l'obtention, par ce procédé, de carbures à l'état pur offre de grandes difficultés par la présence possible, au cours de leur élaboration, des phénomènes de transposition moléculaire, de polymérisation, de réarrangement, etc.

Dans le but d'éviter, tout au moins dans la mesure du possible, la formation de composés isomères, nous avons opéré la déshydratation en prenant un certain nombre de précautions. C'est ainsi que nous l'avons toujours effectuée sur des échantillons d'alcools purs dont la préparation et la description font l'objet d'un autre mémoire (13).

L'élévation de température et la structure moléculaire paraissent être les facteurs les plus favorables à la formation d'isomères. Nous avons donc recherché un catalyseur susceptible de permettre l'élimination d'eau à une température au plus égale à 200° et dont les propres réactions fussent incapables de venir troubler la déshydratation envisagée.

Ces travaux ont permis d'instituer une méthode générale de déshydratation au moyen du sulfate de cuivre anhydre, qui permet l'isolement d'hydrocarbures éthyléniques possédant certaines structures, et qui est applicable à la préparation de nombreux composés, obtenus par déshydratation (14).

Les produits isolés ont fait l'objet d'un examen physico-chimique et d'une identification.

En particulier, l'étude des spectres de diffusion (Effet Raman) et d'absorption infrarouge a démontré la grande pureté des alcools initiaux et de la presque totalité des carbures éthyléniques préparés (15).

Dans le tableau I sont rassemblées les principales caractéristiques des produits étudiés.

TABLEAU I.

	Ébullition		d_{40}	n_D^{20}
	Pression mm	Température °C		
Méthyl-2-heptène-4.....	734	113	0,7256	1,4114
Méthyl-3-heptène-2.....	750	121	0,7265	1,4183
Diméthyl-2.5-hexène-2.....	733	110,5	0,7296	1,4135
Nonène-2.....	739,5	145	0,7407	1,4201
Méthyl-2-octène-4.....	739,4	188	0,7392	1,4151
Diméthyl-2.4-heptène-4.....	739	131	0,7358	1,4196
Triméthyl-2.3.5-hexène-2.....	741	125	0,7340	1,4180
Diméthyl-2.7-octène-4.....	731	151	0,7410	1,4214
Triméthyl-2.4.6-heptène-3.....	740	142	0,7355	1,4208
Éthyl-5-nonène-4.....	743	178	0,7626	1,4340
Triméthyl-2.4.7-octène-4.....	739	168	0,7539	1,4280

III. — ÉTUDE DE LA FIXATION DU CHLORURE D'IODE.

A. — *Méthode de Hübl.* — Elle consiste à préparer une solution d'iode dans l'alcool (25 g d'iode dans 500 cm³ d'alcool à 95°) et une solution de chlorure mercurique

dans le même solvant (30 g dans 500 cm³). Les deux solutions sont mélangées 24 heures avant emploi.

Il se forme, conformément à la réaction :



une solution de chlorure d'iode susceptible de se fixer sur les liaisons multiples.

La substance organique à étudier est additionnée de 15 cm³ de chloroforme et de 25 cm³ de la solution précédente. On abandonne le mélange pendant 12 heures à l'obscurité, à la température du laboratoire. On ajoute ensuite 20 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 et 100 cm³ d'eau. On dose l'excès de chlorure d'iode au moyen de l'hyposulfite de soude 0,1 N.

La constitution du réactif se modifiant peu à peu par suite de réactions secondaires dues à la présence d'eau et de la fonction alcoolique, il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc.

Nous avons repris cette méthode dans le but d'examiner les conditions de fixation sur les carbures éthyléniques, en relation avec la structure moléculaire.

Cependant, nous avons jugé utile de modifier quelque peu le mode opératoire, de façon à limiter les réactions secondaires et à opérer dans des conditions analogues au point de vue concentration.

Mode opératoire. — L'alcool à 95° a été remplacé par l'alcool absolu. 0,2 cm³ de l'hydrocarbure étudié sont introduits à l'aide d'une pipette effilée dans une ampoule à col rétréci, tarée; après remplissage, fermeture au chalumeau et séchage, l'ampoule est tarée à nouveau, puis introduite dans un flacon émeri où le choc permet de la briser, après addition du réactif. Le flacon, entouré de papier noir, est placé dans une enceinte hermétiquement close.

La quantité de réactif ajoutée est calculée d'après le poids de substance mise en expérience, de façon à ce qu'elle corresponde sensiblement à trois fois la quantité de chlorure d'iode susceptible de se fixer sur la liaison éthylénique.

Le dosage est effectué suivant le processus indiqué.

Résultats. — Nous donnons, dans le tableau 2, quelques-unes des mesures effectuées. Elles caractérisent les résultats qu'on peut attendre de la méthode employée.

TABLEAU II.

Carbures étudiés	Indices		Taux de transformation 0/0 (*)
	observés	calculés	
Nonène-2.....	166,4	201,58	82,54
Méthyl-2-octène-4.....	167,73	201,58	88,20
Diméthyl-2.7-octène-4.....	147,12	181,43	81,08
Méthyl-3-heptène-2.....	253,06	226,78	111,58
Diméthyl-2.5-hexène-2.....	143,47	226,78	63,30
Diméthyl-2.4-heptène-4.....	189,98	201,58	94,24
Triméthyl-2.4.7-octène-4.....	145,2	164,93	88,04

(*) Nous désignons ainsi le rapport de la quantité de réactif fixé (exprimée en iode) à la quantité correspondant à la saturation.

1° La formation du chlorure d'iode paraît appartenir au type de réactions dites « réversibles », la fixation étant incomplète au bout de 12 heures de contact, malgré un excès de réactif;

2° L'erreur relative sur la mesure est considérable et ne semble pas permettre une évaluation correcte de l'indice de non-saturation.

3° Les hydrocarbures, dont les atomes de carbone doublement liés ne sont pas substitués, conduisent à des résultats comparables;

4° Les phénomènes paraissent beaucoup plus complexes en ce qui concerne les autres hydrocarbures.

On conclut à la nécessité d'une étude plus approfondie de l'action du chlorure d'iode sur les composés non saturés, en fonction du temps, de la concentration et de la structure moléculaire.

La lenteur de la fixation nous a fait abandonner la méthode de Hübl.

B. — *Solution de chlorure d'iode dans l'acide acétique.* — 40 g de monochlorure d'iode sont dissous dans 1000 cm³ d'acide acétique glacial. Le titre de la solution est déterminé au moyen de l'hyposulfite de soude O.I.N. L'examen journalier du titre montre que la solution peut être considérée comme stable pendant la durée des mesures.

Le mode opératoire est analogue à celui utilisé pour l'étude de la méthode de Hübl, sauf que l'on a substitué le tétrachlorure de carbone au chloroforme.

L'action du chlorure d'iode a été suivie en déterminant les quantités fixées aux époques suivantes : 1', 10', 20', 30', 1 h., 1 h. 30, 2 h., 4 h., 6 h., 8 h., 12 h., 18 h., 24 h.

RÉSULTATS.

1° Carbures de la forme : $R-CH=CH-R'$.

Carbures étudiés. — Heptène-3, méthyl-2-hexène-4, méthyl-2-heptène-4, nonène-2, diméthyl-2.7-octène-4.

La fixation du chlorure d'iode est très rapide. Les graphiques tracés à l'aide des mesures effectuées (fig. 1) sont peu inclinés sur l'axe des abscisses.

Les valeurs obtenues pour les indices sont voisines et indiquent une réaction incomplète, le taux de transformation étant de l'ordre de 86-87 0/0.

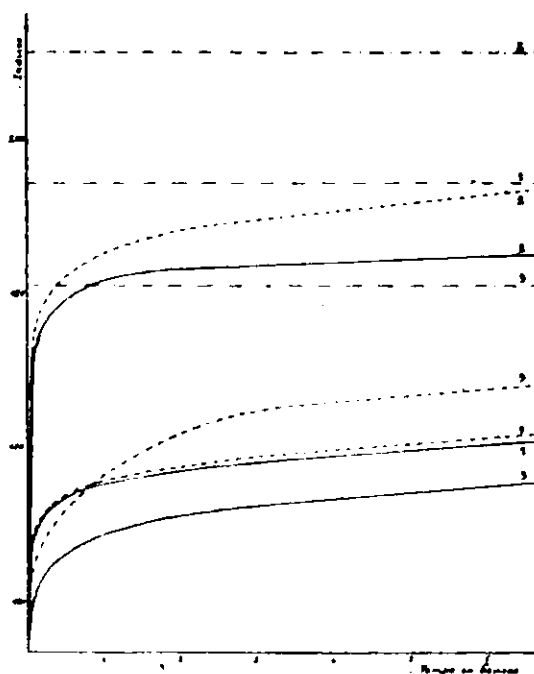


Fig. 1.

-----	Indice d'iode théorique	1 : Nonène-2
-----	BrI	2 : Méthyl-2-heptène-4
-----	CII	3 : Diméthyl-2.7-octène-4

2° Carbures de la forme : $R-C(=CH-R'')R'$

Carbures étudiés. — Méthyl-3-heptène-2, diméthyl-2.5-hexène-2, triméthyl-2.4.6-heptène-3, éthyl-5-nonène-4, triméthyl-2.4.7-octène-4.

A l'exception d'un carbure, le diméthyl-2.5-hexène-2, la fixation du réactif ne s'arrête pas au terme de la saturation, obtenue au bout de 15 minutes environ. Elle augmente rapidement avec le temps et paraît se stabiliser à une valeur voisine de la fixation d'une molécule et demie.

L'hydrogène présent sur la double liaison éthylénique semble atteint par la substitution.

L'examen des graphiques obtenus (fig. 2 et 2 bis) montre une analogie pour l'ensemble des hydrocarbures étudiés.

Comment expliquer la différence de réactivité présentée par le diméthyl-2.5-hexène-2 et le méthyl-3-heptène-2 (carbures isomères).

Si l'on compare les structures moléculaires des carbures en expérience, on remarque la présence, sur les atomes de carbone doublement liés, de deux groupes méthyle à forte polarité positive. On peut admettre que cette polarité n'est pas étrangère au phénomène constaté et qu'elle serait la cause d'un empêchement à la réaction de substitution, dans certains cas. C'est alors à la disposition spatiale des groupements méthyle qu'il faudrait imputer la différence de réactivité. La présence de ces radicaux, sur le même atome de carbone fonctionnel, empêcherait pratiquement la substitution (diméthyl-2.5-hexène-2), tandis que leur répartition sur

es deux atomes de carbone doublement liés conduirait à une substitution partielle.
 Nous nous proposons de vérifier sur des carbures de structure analogue, la généralité du phénomène observé.

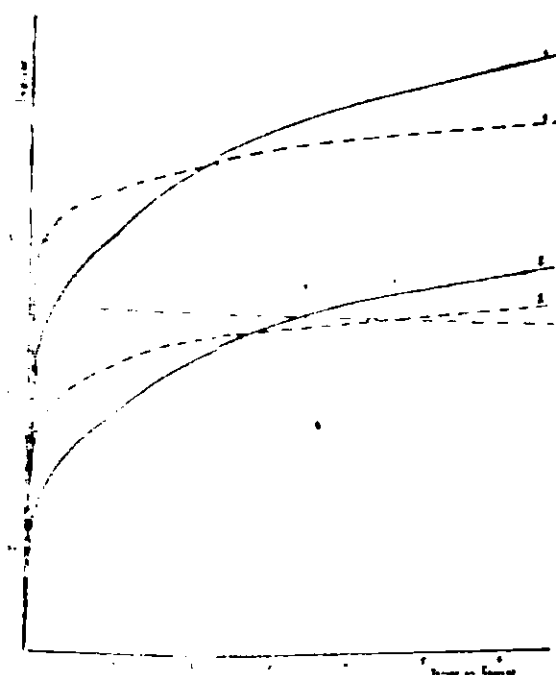


Fig. 2.

- 1 : Méthyl-3-heptène-2
 2 : Diméthyl-2,5-hexène-2

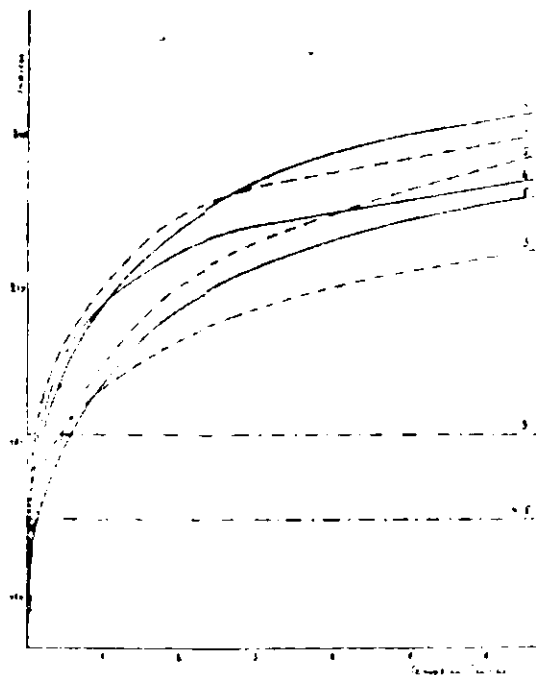
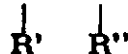


Fig. 2 bis.

- 3 : Triméthyl-2,4,6-heptène-3
 4 : Ethyl-5-nonène-4
 5 : Triméthyl-2,4,7-octène-4

3° Carbures de la forme : $R-C = C-R'''$.



Carbure étudié. — Triméthyl-2,3,5-hexène-2.

La saturation est atteinte instantanément (fig. 3).

La fixation du chlorure d'iode croît très rapidement et paraît se stabiliser avec la fixation d'une molécule et demie.

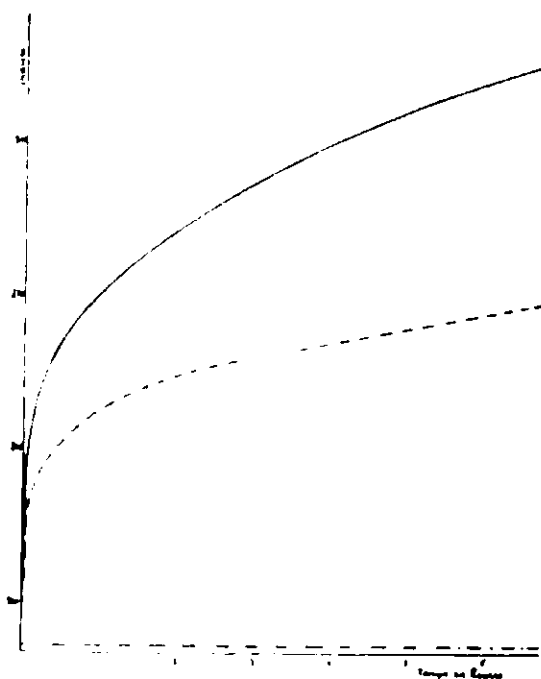


Fig. 3.

La réaction semble complexe et il est difficile de l'interpréter avec un seul exemple. Trois phénomènes possibles, sont susceptibles de se superposer :

α) L'isomérisation conduisant au triméthyl-2.3.5-hexène-3 où l'atome d'hydrogène présent sur la liaison éthylénique peut être substitué comme précédemment. Cette réaction est peu vraisemblable dans les conditions expérimentales;

β) La substitution de l'atome d'hydrogène situé sur l'atome de carbone tertiaire. Mais alors on peut se demander pourquoi les carbures de la forme précédente présentent une très grande analogie, bien que le nombre des atomes de carbone tertiaires soit différent. La conclusion impose l'étude des dérivés saturés;

γ) La présence d'un groupement méthylénique situé entre deux atomes de carbone électriquement négatifs peut être la cause d'une substitution aisée des atomes d'hydrogène de ce groupement. Nous préparons le triméthyl-2.3.4-pentène-2, dont l'étude nous doit permettre la vérification de cette dernière hypothèse.

C. — *Etude de la fixation du chlorure d'iode sur les hydrocarbures saturés.* — Cette étude avait pour objet l'examen de la stabilité, vis-à-vis du réactif, des atomes d'hydrogène situés sur les carbones tertiaires.

Elle a porté sur un certain nombre de carbures saturés dont les caractéristiques suivent :

TABLEAU III.

Carbures étudiés	Ébullition		d_{20}	n_D^{20}
	Pression mm	Température °C		
Méthyl-3-heptane.....	747	116,5	0,7033	1,3962
Diméthyl-2.4-hexane.....	750	108	0,6986	1,3950
Diméthyl-2.5-hexane.....	747	107	0,6937	1,3922
Diméthyl-2.4-heptane.....	749	130	0,7128	1,4083
Diméthyl-2.5-heptane.....	741	133	0,7147	1,4083
Triméthyl-2.3.5-hexane.....	738	129	0,7171	1,4051
Diméthyl-2.4-octane.....	746	152,5	0,7259	1,4080
Diméthyl-2.7-octane.....	742	156	0,7265	1,4000
Triméthyl-2.4.6-heptane.....	746	143	0,7210	1,4057
Éthyl-5-nonane.....	743	180	0,7426	1,4190
Triméthyl-2.4.7-octane.....	746	167,5	0,7344	1,4132

Les résultats obtenus montrent que :

1° D'une manière générale, les hydrocarbures saturés sont pratiquement insensibles à l'action du chlorure d'iode, dans les conditions expérimentales de la mesure de l'indice d'iode, c'est-à-dire à l'obscurité.

2° Les termes de condensation carbonée suffisamment élevée (termes en C_{20}), présentant une structure moléculaire dissymétrique, paraissent réagir légèrement, sans que toutefois la substitution observée suffise à expliquer les anomalies signalées précédemment, la quantité d'iode fixé ne dépasse pas 4-6 0/0.

IV. — ÉTUDE DE LA FIXATION DU BROMURE D'IODE.

A. — *Méthode de Hanus (suivant Dean et Hill).* — La solution de bromure d'iode est obtenue en dissolvant 13,2 g d'iode et 3 cm³ de brome dans 1.000 cm³ d'acide acétique cristallisable. Le réactif est ajouté en excès (60 0/0 au minimum) à la prise d'essai du carbure ou de l'essence à étudier, additionnée de 10 cm³ de solvant, chloroforme ou tétrachlorure de carbone.

On laisse en contact, à l'obscurité, pendant 30 minutes et on dose l'excès de réactif au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude 0,1 N, après addition de 25 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 et de 100 cm³ d'eau. Le titre de la solution de Hanus est déterminé au moyen d'essais effectués en l'absence d'hydrocarbure.

Dans le but d'obtenir des résultats comparables à ceux des mesures effectuées avec les autres réactifs, nous avons opéré avec une solution de concentration sensiblement double de la précédente, en présence de tétrachlorure de carbone. Les quantités de réactif ajoutées et d'hydrocarbures étaient les mêmes que précédemment (soit environ 3 fois la quantité de réactif nécessaire à la saturation de la double liaison).

Les résultats obtenus au cours des mesures (tableau 4) montrent que :

1° La vitesse de réaction est beaucoup plus rapide (24 fois environ) que dans la méthode de Hübl;

2° Les carbures de structure analogue présentent des fixations du même ordre, mais les écarts sont plus notables;

3° D'une manière générale, les chiffres obtenus ne sont pas suffisamment constants, pour permettre un dosage approché.

TABLEAU IV.

Carbures étudiées	Indices		Taux de transformation
	observés	calculés	
Heptène-3	210,7	259,2	81,3
Méthyl-2-hexène-4	218,7	259,2	84,4
Méthyl-2-heptène-4	176,8	226,8	77,9
Nonène-2.....	141,4	201,6	70,1
Méthyl-2-octène-4	170,0	201,6	84,3
Diméthyl-2.7-octène-4.....	143,0	181,4	78,8
Méthyl-3-heptène-2	247,2	226,8	108,9
Diméthyl-2.5-hexène-2.....	222,0	226,8	97,9
Diméthyl-2.4-heptène-4	203,6	201,6	100,9
Triméthyl-2.4.6-heptène-3	194,2	181,4	107,0
Éthyl-5-nonène-4	189,8	164,9	115,1
Triméthyl-2.4.7-octène-4	166,7	164,9	101,1
Triméthyl-2.3.5-hexène-2	233,5	201,6	115,8

B. — *Solution de bromure d'iode dans l'acide acétique.* — 50 g de bromure d'iode sont dissous dans 1.000 cm³ d'acide acétique glacial.

L'étude de la fixation du réactif a été poursuivie d'une façon analogue à celle indiquée à propos du chlorure d'iode. Elle a porté sur les mêmes carbures. Le mode opératoire est identique.

RÉSULTATS.

1° *Carbures de la forme* : $R-CH = CH-R'$. — La vitesse de réaction est comparable à celle du chlorure d'iode. La condensation en carbone n'a aucune influence sur la quantité de réactif fixée. Par contre, la présence de chaînes ramifiées semble favoriser la réaction, comme on peut s'en rendre compte par l'examen des graphiques (fig. 1) et conduit à un taux de transformation légèrement supérieur à celui obtenu avec le chlorure d'iode.

2° *Carbures de la forme* : $R-C \begin{array}{c} | \\ R' \end{array} = CH-R''$. — Pour l'ensemble des carbures

étudiés, le bromure d'iode se comporte d'une façon sensiblement analogue à l'action du chlorure, la quantité de réactif fixée dépassant largement le terme de la saturation (fig. 2 et 2 bis). Cependant, les résultats ne présentent pas une homogénéité susceptible de traduire leur comportement réciproque. Parfois, la vitesse de réaction du bromure est un peu supérieure, à l'origine, pour conduire à un taux de fixation inférieur à celui du chlorure; dans d'autres cas, la limite de fixation est quelque peu supérieure à celle obtenue avec le chlorure, sans que l'on puisse envisager une relation avec la structure moléculaire des carbures en expérience.

En outre, les dérivés très substitués (triméthyl-2.4.6-heptène-3, en particulier) présentent un dépôt attestant un commencement de carbonisation de la substance.

3° *Carbures de la forme* : $R-C \begin{array}{cc} | & | \\ R' & R'' \end{array} = C-R'''$. — Le terme de la saturation est encore

obtenu instantanément, mais la vitesse de réaction est ensuite inférieure à celle observée avec le chlorure (fig. 3). Au bout de 24 heures de contact, les taux de fixation sont les suivants :

chlorure : 160,2 0/0 bromure : 134,1 0/0

C. — *Etude de la fixation du bromure d'iode sur les carbures saturés.* — Le bromure d'iode réagit sensiblement avec les carbures saturés à chaîne ramifiée. La réaction paraît augmenter avec l'accroissement du poids moléculaire et le nombre de ramifications. Cependant, les carbures possédant un nombre impair de ramifications réagissent plus facilement, c'est ainsi que le méthyl-3-heptane et l'éthyl-5-nonane fixent plus de réactif que les dérivés disubstitués. La fixation maxima, pour une durée de contact de 24 heures, est de l'ordre de 11 0/0.

Ces faits pourraient expliquer la différence de comportement des chlorure et bromure d'iode, vis-à-vis des carbures éthyléniques ramifiés en dehors du groupement fonctionnel. L'augmentation du taux de fixation, en présence de bromure d'iode, serait due à une réaction de substitution des atomes d'hydrogène situés sur les atomes de carbone tertiaires.

V. — ÉTUDE DE LA CONCENTRATION ET DE L'EXCÈS DE RÉACTIF.

Les divers réactifs examinés, se comportant sensiblement d'une manière analogue, cet examen a été effectué avec la solution acétique de chlorure d'iode.

Nous avons choisi, à dessein, deux carbures pour lesquels les fixations sont nettement différentes : le diméthyl-2.5-hexène-2, dont le graphique de fixation est semblable à celui des carbures exempts de ramifications sur le groupement fonctionnel, et le triméthyl-2.4.6-heptène-3, qui réagit aisément avec le réactif (les mesures se rapportent à des essais de contact de 1 heure).

La quantité de chlorure d'iode fixée varie peu avec la concentration (fig. 4). Les résultats sont comparables pour les deux carbures étudiés. Une augmentation de la concentration dans le rapport de 1 à 5, correspond à un accroissement de l'indice de l'ordre de 10 0/0.

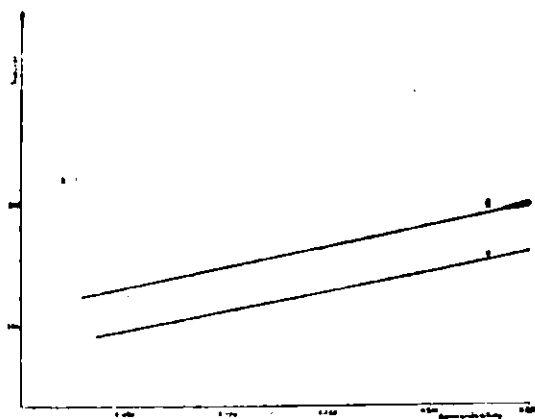


Fig. 4.

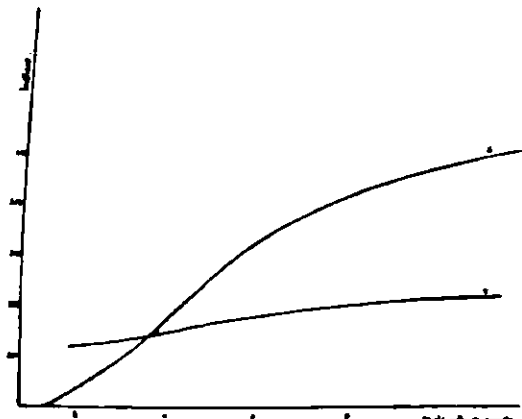


Fig. 5.

Il n'en est pas de même de la vitesse de réaction en fonction de l'excès de réactif. Comme on pouvait le prévoir, la vitesse de réaction croît rapidement avec le carbure susceptible (fig. 5), alors qu'elle est sensiblement constante pour l'autre carbure, si l'on tient compte de l'augmentation de la concentration.

La quantité de réactif passant de 2 à 10 molécules (par molécule de carbure), on note, pour les indices, les variations suivantes :

Diméthyl-2.5-hexène-2 : 15 0/0 Triméthyl-2.4.6-heptène-3 : 56 0/0

On voit que pratiquement, il y a intérêt à employer un excès de réactif ne dépassant pas trois molécules, ce dernier favorisant surtout les réactions secondaires.

VI. — CONCLUSIONS.

I. — Les fixations des chlorure et bromure d'iode sur la liaison éthylénique sont intimement liées à la structure moléculaire.

a) Avec les carbures, dont les atomes de carbone doublement liés ne sont pas substitués, la fixation donne lieu à une réaction incomplète, les quantités de carbure transformé étant de l'ordre de 86-87 0/0 pour le chlorure, 87-91 0/0 pour le bromure d'iode.

b) Avec les carbures ramifiés sur la double liaison, la fixation du réactif dépasse largement le terme de la saturation et paraît se stabiliser à une valeur plus ou moins voisine de la fixation d'une molécule et demie.

II. — Ce qui caractérise nettement la différence de comportement entre les structures précitées, c'est l'apparition de la réaction de substitution de l'atome d'hydrogène situé sur le groupement fonctionnel, en présence d'un atome de carbone tertiaire. On constate la simultanéité des réactions d'addition et de substitution.

III. — L'action des réactifs sur les carbures saturés est peu marquée et vérifie la conclusion précédente.

IV. — L'obtention de résultats sensiblement constants n'est possible qu'avec les carbures dont les atomes de carbone doublement liés ne sont pas substitués. La présence, dans la molécule, d'atomes de carbone très substitués paraît avoir peu d'influence sur la saturation. Le chlorure d'iode convient mieux, les dérivés étant plus stables et la sensibilité à la réaction de substitution moindre.

V. — La variation de concentration du réactif ne modifie guère les vitesses de réaction, alors que l'excès favorise, le cas échéant, la réaction de substitution.

VI. — L'étude du dosage de la non-saturation exige donc l'examen simultané des réactions d'addition et de substitution. C'est l'objet d'un travail en cours d'exécution.

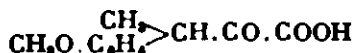
wichtiger Stoffe, 3^e édition, 1906, p. 532. — (5) E. W. DEAN et H. H. HILL, *Technical Paper*, 181; *Petroleum Technology*, 42. — (6) KAUFMANN, *Ber.*, 1923, 56, 2514; *ibid.*, 1924, 57, 928; *ibid.*, 1925, 58, 1553. — (7) G. HUGEL et KRASSILCHIK, *Chim. et Ind.*, N° spécial du 9^e Cong. Int., 1930, 23, 203. — (8) G. HUGEL et J. HIBOU, *Chim. et Ind.*, N° spécial du 8^e Cong. Int., 1929, 22. — (9) EGLOFF et MORELL, *Ing. Eng. Chemistry*, 1926, 18, 954. — (10) R. GARNAUD, *Chim. et Ind.*, N° spécial du 7^e Cong. Int., 1928, 21, 275. — (11) N. ANDRAULT de LANGERON et A. PIRLOT, *Chim. et Ind.*, N° spécial du 10^e Cong. Int., 1931, 26, 369. — (12) DONALD A. HOWE et A. W. NASH, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1930, p. 113. — (13) TUOT, Thèse, Paris, 1941. — (12) MEYER, TUOT, *C. R.*, 1933, 198, 1231; TUOT, *ibid.*, 1933, 197, 1434; *ibid.*, 1940, 211, 561. — (15) A. ANDANT, P. LAMBERT et J. LECOMTE, *C. R.*, 1935, 801, 391; M. TUOT, J. LECOMTE et M^{lle} S. LORILLARD, *ibid.*, 1940, 211, 586.

(Faculté des Sciences de Dijon,
Laboratoire de Chimie générale).

**N° 114. — Sur quelques dérivés de l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide (*p*-méthoxyphényl) méthylpyruvique; 1^{er} mémoire.
par M. Eugène CATTELAÏN (5.6.42).**

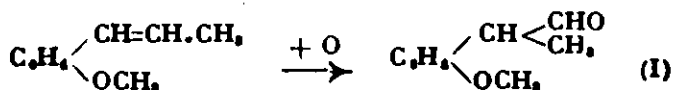
L'auteur a préparé, à partir de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique, un nouvel acide α -cétonique β -substitué, l'acide oxo-1-anisyl-2 *n*-butyrique, puis, à partir de la semicarbazone de cet acide, la dioxo-3.5 *as*-triazine correspondante. Divers autres composés ont été ensuite obtenus par alcoylation, hydrogénation, déshydrogénation et décarboxylation, oxydation, bromuration.

En vue de généraliser les travaux de J. Bougault (1 et 2) sur les composés obtenus à partir des semicarbazones et thiosemicarbazones des acides α -cétoniques, nous avons préparé (3) un nouvel acide α -cétonique, l'acide oxo-1 anisyl-2 *n*-butyrique ou acide (*p*-méthoxyphényl)méthylpyruvique



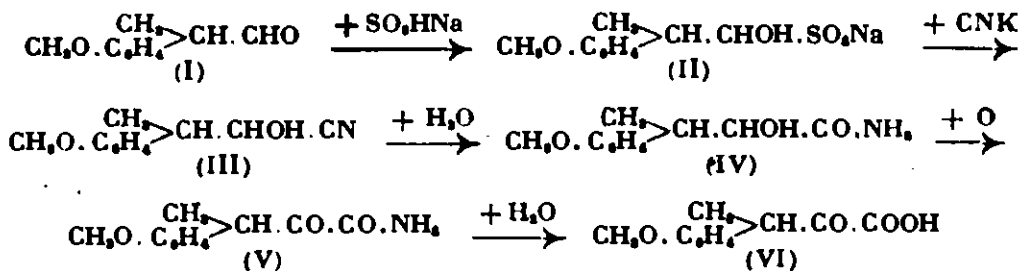
afin de déterminer l'influence des radicaux méthyle et anisyle. L'objet de ce mémoire est de présenter les résultats obtenus à partir de la semicarbazone de cet acide.

Le point de départ pour la préparation de cet acide α -cétonique β -substitué a été l'anisyl-2 propanol ou aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique (I) préparé par J. Bougault (4) en oxydant l'anéthol au moyen de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure :



La combinaison bisulfurique de cet aldéhyde (II) réagit, en solution aqueuse et à froid, sur une molécule de cyanure de potassium en donnant le nitrile hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique (III) qui, sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et à froid, fournit, par fixation d'une molécule d'eau, l'amide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique (IV).

L'oxydation permanganique de cet amide, en milieu acétono-acétique, permet d'obtenir l'amide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique (V) que l'on transforme aisément en acide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique (VI) sous l'action, à chaud, des alcalis dilués :

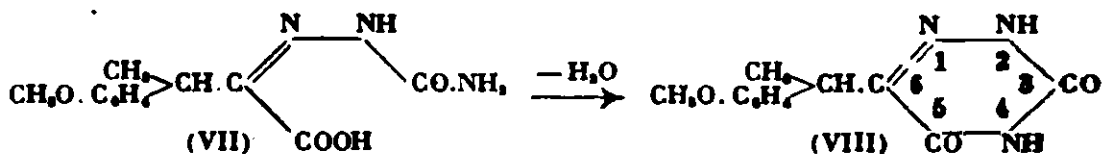


La semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique (VII) s'obtient en traitant le sel de sodium de cet acide par le chlorhydrate de semicarbazide en présence de carbonate de sodium ou d'acétate de sodium.

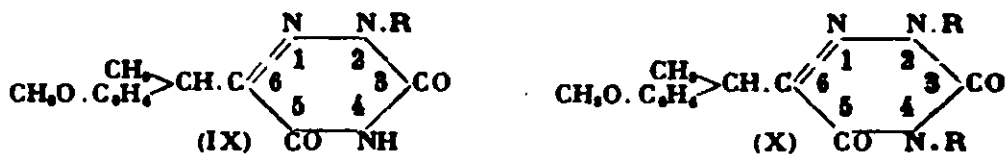
Cette semicarbazone se cyclise facilement, par déshydratation sous l'action de la soude diluée, soit à chaud, soit beaucoup plus lentement à froid, en donnant l'[α -méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 ou α [*p*-méthoxyphéno]-éthyl-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 (VIII)

(1) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 1916, [9], 6, 317. — (2) J. BOUGAULT et L. DANIEL, *Comptes rendus*, 1928, 186, 151. — (3) E. CATTELAÏN, *Comptes rendus*, 1938, 207, 998.

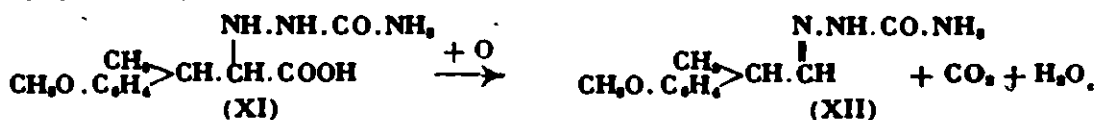
(4) J. BOUGAULT, *Comptes rendus*, 1900, 180, 1766.



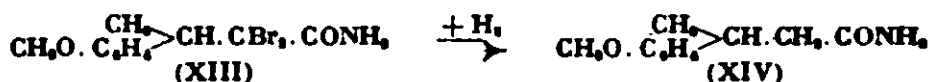
dont on a préparé divers *dérivés monoalcoylés-2* (IX) et *dialcoylés-2.4* (X). La séparation des dérivés monoalcoylés et dialcoylés qui se forment simultanément s'effectue en traitant le mélange par une solution bouillante de carbonate de sodium qui dissout seulement le dérivé monoalcoylé et l'abandonne par refroidissement :



L'hydrogénation de la semicarbazone de l'acide oxo-1 anisyl-2 n-butyrique par l'amalgame de sodium à 3 0/0 conduit à l'*acide semicarbazido-1 anisyl-2 n-butyrique* (XI). Ce dernier, traité par l'iode en milieu alcalin, fournit, par décarboxylation et déshydrogénation, l'une des deux *semicarbazones* de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique (XII) :



L'hypobromite de sodium transforme l'[α -méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 en *dibromo-2.2 anisyl-3 n-butyramide* (XIII) qui, par hydrogénation au moyen du zinc et de l'acide acétique, fournit l'*anisyl-3 n-butyramide* (XIV)



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Combinaison bisulfurique de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique.



Nous avons utilisé la technique de J. Bougault (5) en opérant en liqueur étherée afin d'éviter la formation d'acétal de l'alcool éthylique; nous avons modifié en plusieurs points le mode opératoire afin de le rendre plus rapide et d'éviter, le plus possible, la formation d'iodhydrines.

Dans un vase d'Erlenmeyer à large ouverture de 500 cm³ on introduit successivement 25 g d'anéthol, 100 cm³ d'éther saturé d'eau et 40 g d'oxyde jaune de mercure. Il n'est pas indispensable que ce dernier soit fraîchement préparé; par contre, il est nécessaire que l'éther saturé d'eau ne contienne aucune goutte de ce liquide en suspension, afin que l'oxyde mercurique n'adhère pas aux parois du vase, condition rendant son attaque par l'iode très difficile.

On ajoute ensuite, par petites quantités à la fois, et en agitant fréquemment, 40 g d'iode pulvérisé, en n'effectuant une nouvelle addition d'iode qu'après disparition complète de la portion précédemment ajoutée (ce que l'on constate quand la coloration rouge brun de la liqueur a fait place à une coloration jaune orange et à l'absence de particules d'iode au sein de la masse oxyde jaune de mercure-blondure de mercure. La réaction étant fortement exothermique, on refroidit de temps à autre sous un courant d'eau quand le liquide commence à entrer en ébullition.

Lorsque tout l'iode a été ajouté, et, par suite, quand la solution reste colorée en rouge brun, on ajoute 3 à 4 g d'oxyde jaune de mercure, et l'on agit très vivement jusqu'à réapparition de la teinte jaune orange. On chauffe au bain-marie quelques minutes pour décomposer les iodhydrines, puis on abandonne plusieurs heures la fiole d'Erlenmeyer non bouchée sous une botte à bon tirage, ce qui produit une évaporation partielle de l'éther, d'où l'inutilité de procéder à une distillation pour isoler le composé aldéhydique.

Le filtrat, constitué par une solution étherée concentrée d'aldéhyde *p*-méthoxy-

(5) J. BOUGAULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1902, [7], 25, 516 et 549.

hydratropique, est agité très vivement avec 60 cm³ d'une solution de bisulfite de sodium à 1.32-1.33 (35°-36° B°) : prise en masse immédiate. On laisse en contact pendant quelques heures, on recueille dans un entonnoir de Buchner, puis on lave à l'alcool éthylique à 95° et à l'éther. On laisse finalement sécher à l'air libre le produit étalé sur du papier filtre pour chasser toute trace d'éther.

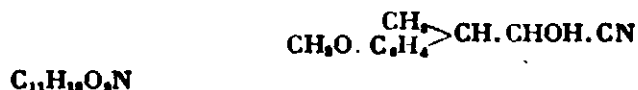
Pour purifier la combinaison bisulfitique, toujours plus ou moins colorée en jaune, on la fait dissoudre dans la quantité strictement nécessaire d'eau distillée bouillante. Les cristaux parfaitement blancs obtenus par refroidissement sont recueillis dans un entonnoir de Buchner, essorés, puis séchés à l'étuve à 50°. Les eaux-mères abandonnent toujours à la longue une quantité non négligeable du composé bisulfitique à l'état de grande pureté.

Même conservée à l'abri de la lumière, la combinaison bisulfitique s'altère lentement; elle prend une coloration jaune chamois en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux. La purification peut être obtenue :

1° Comme précédemment, en faisant dissoudre le produit altéré dans le moins possible d'eau distillée bouillante et en filtrant; les produits d'altération colorés étant insolubles restent dans le filtre et la combinaison bisulfitique très pure passe dans le filtrat et précipite par refroidissement;

2° En faisant bouillir le produit à purifier avec de l'alcool à 95°, solvant dans lequel passent exclusivement en dissolution la matière colorante et les produits d'altération; on essore le produit purifié dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'éther et on laisse sécher à l'air libre.

Nitrile hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique.



P.M. 191

A une solution de 20 g de cyanure de potassium à 98-99 0/0 dans 100 cm³ d'eau distillée, on ajoute, peu à peu et en agitant, 20 g de la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique; on laisse en contact pendant 24 heures; il y a formation d'un magma visqueux qui se dépose au fond du vase et qui, progressivement, fait place à un produit huileux surnageant le liquide aqueux.

On épuise à différentes reprises par l'éther. La solution étherée est desséchée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre puis filtrée. Le nitrile alcool est ensuite isolé par distillation de l'éther.

Propriétés. — Liquide huileux. Densité D_4^{19} : 1,093. Indice de réfraction n_D^{19} : 1.519.

Distillé sous 15 mm de pression, le nitrile hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique se décompose vers 50° en régénérant l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique et en libérant l'acide cyanhydrique :



L'aldéhyde libéré distille vers 132° sous la même pression; quelques gouttes de distillat dissous dans 1 cm³ d'alcool et agités avec un peu de solution de bisulfite de sodium donnent un précipité blanc qui est la combinaison bisulfitique de cet aldéhyde. Le même distillat fournit la réaction du bleu de Prusse.

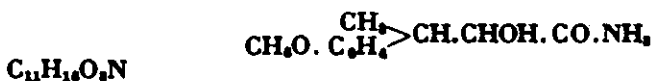
Le nitrile alcool est très sensible à l'action des alcalis qui libèrent l'acide cyanhydrique et régénèrent l'aldéhyde *p*-méthoxyhydratropique.

Nous avons tenté d'hydrogéner le nitrile alcool afin d'obtenir l'amide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique



à l'aide des méthodes suivantes : 1° Action, sur la solution alcoolique du nitrile alcool, d'un courant d'hydrogène en présence de nickel de Raney (méthode de Delépine et Horeau) (6), de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique, de nickel de Raney et d'hypophosphite de sodium (méthode de Bougault, Cattelain et Chabrier) (7); 2° Action, sur la solution hydroalcoolique, de l'amalgame de sodium à 3 0/0. Ces essais ont été négatifs.

(6) M. DELÉPINE et A. HOREAU, *Comptes rendus*, 1935, 201, 1301. — (7) J. BOGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, [5], 5, 1706.

Amide hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique.

P.M. 209

Dans un vase à précipité de forme basse de 500 cm³, on introduit la solution étherée et déshydratée de nitrile hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique provenant du traitement de 20 g de combinaison bisulfite, puis 100 cm³ d'acide chlorhydrique pur (d. 1.17). On laisse au repos pendant plusieurs jours sous une hotte à bon tirage en ayant soin de ne pas recouvrir le vase afin que l'éther puisse s'évaporer et ne retienne pas l'amide alcool formée.

On constate une précipitation lente de l'amide alcool, précipitation que l'on peut amorcer avec quelques cristaux provenant d'une opération précédente. La liqueur, d'abord limpide et de couleur jaune paille, prend, au début de la précipitation, une teinte jaune chamois qui va en s'accroissant pour devenir rouge foncé.

On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner à plaque filtrante en verre d'Iéna (11 G 1) et on le débarrasse de l'acide chlorhydrique qu'il retient soit par lavage avec de l'eau ammoniacale, soit par broyage dans un mortier avec un peu d'eau et addition ménagée de soude diluée jusqu'à virage de la phénolphthaléine, traitement suivi d'un lavage à l'eau sur l'entonnoir de Buchner, soit enfin par séjour prolongé dans le vide sous une cloche renfermant de la lessive de soude concentrée. Il convient de ne pas laisser trop longtemps les cristaux d'amide alcool en contact avec l'acide chlorhydrique concentré qui a tendance à la résinifier.

L'amide alcool est ensuite purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante; il est indispensable que la purification soit effectuée sur un produit exempt d'acide chlorhydrique, afin d'éviter l'hydrolyse de la fonction amide.

Nous avons tenté d'hydrogéner par la méthode de Clemmensen (8) (zinc amalgamé et acide chlorhydrique concentré) l'amide alcool afin d'obtenir l'acide anisyl-3 n-butyrique; bien que l'action hydrogénante ait été poursuivie pendant 4 heures au bain-marie bouillant, la fonction alcool secondaire ne subit aucune modification.

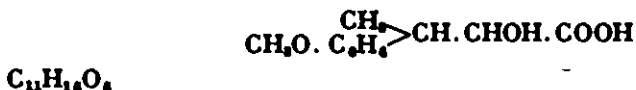
Un essai d'hydrogénation au moyen de l'iode et du phosphore en milieu acétique a fourni les mêmes résultats négatifs (ébullition pendant trois heures).

Propriétés. — L'amide hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique fond à 123°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau bouillante.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 63,15 H 7,17 N 6,69.

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₆O₂N) C 62,95 H 7,37 N 6,79

Acide hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique.

P.M. 210

Dans une fiole cylindro-conique de 500 cm³ on introduit successivement 5 g d'amide hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique, 150 cm³ d'eau distillée, 15 cm³ d'acide chlorhydrique pur (d. 1.17) et 2 cm³ d'acide acétique. La fiole étant munie d'un réfrigérant ascendant, on chauffe au bain-marie bouillant pendant quatre heures : l'acide alcool précipite par refroidissement sous forme d'un liquide sirupeux.

On décante et l'on épuise le résidu à trois reprises différentes avec 10 à 15 cm³ d'éther (soit au total 30 à 45 cm³); la solution étherée est lavée 2 ou 3 fois avec quelques centimètres cubes d'eau distillée pour éliminer la plus grande partie de l'acide acétique. Le résidu sirupeux obtenu après évaporation de l'éther cristallise rapidement par agitation.

Rendement : 8 g d'amide alcool ont fourni 6 g 500 d'acide hydroxy-2 anisyl-3 n-butyrique, soit un rendement de 81 0/0.

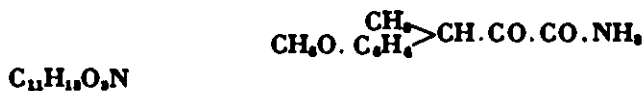
Propriétés. — Cristaux fondant à 91°-92°. Composé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool fort, l'éther, l'acétone.

Poids moléculaire (par acidimétrie). Calculé : 210; trouvé : 209.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 62,85 H 6,66

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₆O₃) C 62,63 H 6,78

Amide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.

P.M. 207

(8) E. CLEMMENSEN, B., 1913, 46, 1837; et 1914, 47, 51 et 681.

Dans une fiole cylindro-conique de 100 cm³ on introduit successivement 30 g d'acétone anhydre, 10 cm³ d'acide acétique et 3 g de permanganate de potassium pulvérisé. On ajoute progressivement (durée : une heure) 2 g d'amide hydroxy-2 anisyl-3 *n*-butyrique en refroidissant sous un courant d'eau dès que le liquide s'échauffe et en agitant fréquemment.

La solution acétono-acétique d'amide cétone renfermant le bioxyde de manganèse en suspension est versée dans 10 cm³ de solution de bisulfite de sodium à 1.32-1.33 préalablement diluée avec 50 cm³ d'eau distillée; la liqueur se décolore et s'échauffe fortement.

La solution décolorée est soumise à l'action du vide pour éliminer l'acétone; l'amide cétone ne tarde pas à précipiter.

On verse ensuite dans un cristalliseur et on laisse en repos pendant 12 heures pour éliminer les dernières traces de dissolvant. On recueille le précipité dans un creuset 1 G 3 à plaque filtrante en verre fritté et on lave à l'eau distillée l'amide cétone qui n'a pas besoin d'autre purification. Dessiccation à l'étuve à 50°.

Rendement : 4 g d'amide alcool ont fourni 2,300 g d'amide cétone, soit un rendement de 57,5 0/0.

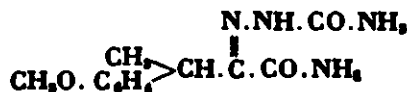
Propriétés. — Cristaux fondant à 119°-120°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'acétone.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 63,51 H 6,37 N 6,61

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₄N) C 63,76 H 6,28 N 6,76

Semicarbazone de l'amide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.



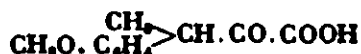
C₁₁H₁₁O₄N₂

P.M. 264

On l'obtient par addition à une solution d'amide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique dans l'alcool à 95°, d'un grand excès d'un mélange à volumes égaux d'une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide au tiers et d'une solution d'acétate de sodium à 50 0/0. Le précipité se forme lentement. On le recueille après 48 heures dans un entonnoir de Buchner et on le lave avec un peu d'eau distillée.

Propriétés. — Cristaux fondant à 239°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool à chaud.

Acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.



C₁₁H₁₀O₄

P.M. 208

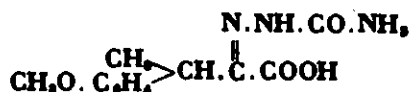
Préparation. — On chauffe au bain-marie bouillant pendant 1 h. 30 dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 1 g d'amide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique (d : 1,17) dilué à 10 0/0 (en volume); la dissolution s'effectue rapidement et la liqueur prend une coloration jaune.

Après refroidissement on épuise à trois reprises avec 10 cm³ d'éther chaque fois; on lave ensuite la solution étherée colorée en jaune avec deux fois 5 cm³ d'eau distillée pour éliminer l'acide chlorhydrique. La solution étherée, desséchée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre, est évaporée et le résidu sirupeux maintenu pendant deux jours à la glacière. On obtient finalement une masse cristalline incolore.

Propriétés. — Cristaux fondant à 30°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

Poids moléculaire (par acidimétrie). Calculé : 208; trouvé : 207.

Semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.



C₁₁H₁₁N₂O₄

P.M. 265

Dans une fiole cylindro-conique de 250 cm³ on introduit 3 g d'amide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique, 20 cm³ de soude normale et 100 cm³ d'eau distillée. On chauffe au bain-marie bouillant pendant une heure et demie pour transformer intégralement l'amide cétone en acide oxo-2 anisyl-3 *n*-butyrique.

On laisse refroidir et l'on ajoute un grand excès de chlorhydrate de semicarbazide,

soit 5 g (au lieu de 1,608 g) après l'avoir fait dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée et après avoir neutralisé la solution (chlorhydrate de semicarbazide 5 g; eau distillée: 10 cm³, bicarbonate de sodium q. s. pour neutralisation en présence de phénolphthaléine).

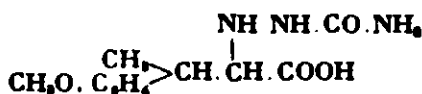
On laisse en contact pendant une heure, puis on précipite la semicarbazone formée par addition d'acide chlorhydrique dilué. On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'éther et l'on fait sécher à l'étuve à 50°.

La semicarbazone est purifiée par cristallisation à chaud dans l'alcool à 96°.

Propriétés. — Cristaux fondant à 207°5, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans les solvants organiques.

Poids moléculaire (par acidimétrie). Calculé : 265; trouvé : 266,1.

Acide semicarbazido-2 anisyl-3 n-butyrique.



$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_5$

P.M. 267

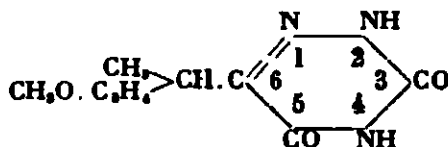
Préparation. — A une suspension de 2,65 g (environ un centième de molécule) de l'amide ou de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique dans 50 cm³ d'eau distillée, on ajoute 35 g d'amalgame de sodium à 30/0. On chauffe au bain-marie jusqu'à décomposition complète de l'amalgame, on laisse refroidir, on décante et l'on filtre.

On ajoute au filtrat de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à cessation de précipité. Ce dernier est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé avec un peu d'eau distillée, puis dissous à chaud dans 20 cm³ d'alcool absolu.

On obtient par refroidissement un précipité cristallin qu'on lave avec quelques centimètres cubes d'alcool absolu et que l'on fait sécher à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 184°5, insoluble dans l'eau à froid, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant.

[α-Méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5$

P.M. 247

Préparation. — 3,600 g de semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique sont délayés dans environ 50 cm³ d'eau distillée et la bouillie claire additionnée de soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaléine. On ajoute un excès de soude normale, soit 6 cm³, puis une quantité suffisante d'eau distillée pour obtenir un volume d'environ 100 cm³.

On verse dans une fiole cylindro-conique de 250 cm³ et l'on chauffe à une douce ébullition pendant 5 heures. On laisse refroidir, puis on précipite l'[α-méthyl-p-méthoxybenzyl]-6-dioxo-3.5 triazine-1.2.4 par un courant de gaz carbonique. Le filtrat est additionné de 7 cm³ de soude normale et le liquide chauffé pendant une heure pour cycliser la portion de la semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique qui n'a pas subi l'action déshydratante de la soude. On effectue comme précédemment la précipitation par un courant de gaz carbonique.

Les précipités sont réunis dans un entonnoir de Buchner, lavés à l'eau distillée et séchés à 100°.

Purification par cristallisation dans l'alcool absolu à chaud.

Propriétés. — L'[α-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 fond à 220°5. Elle se présente sous aspect de paillettes brillantes (cristallisation dans l'alcool absolu bouillant), insolubles dans l'eau, très peu solubles dans les solvants organiques. L'alcool bouillant est son meilleur dissolvant et peut être employé avec avantage pour sa purification, la solubilité à froid étant faible.

L'[α-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 est un acide faible, ses sels étant décomposés non seulement par l'acide acétique, mais par l'acide carbonique. Il en résulte qu'elle est soluble dans les alcalis dilués, mais qu'elle ne se dissout pas à froid dans les solutions de carbonates alcalins.

Titré en solution alcoolique en présence de phénolphthaléine elle se comporte comme monoacide, mais ce titrage ne peut être utilisé pour déterminer le poids moléculaire, le chiffre trouvé étant trop élevé, vraisemblablement par suite de la dissociation partielle du sel alcalin, même en liqueur alcoolique.

L'[α-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 ne donne qu'une seule série de sels, mais deux séries de dérivés alcoylés suivant qu'il y a fixation d'un ou de deux groupes alcoyle. Comme l'a montré J. Dougault, pour les autres alcoyl-6 dioxo-3.5 triazines-1.2.4, l'alcoylation s'effectue toujours à l'azote, en position 4 (dérivé monoalcoylé) ou 2.4 (dérivé dialcoylé).

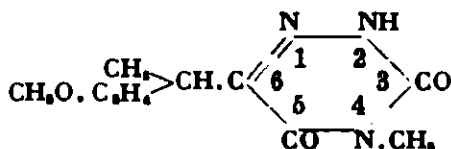
Analyse :

Trouvé 0/0 C 58,36 H 5,10 N 16,84

Calculé 0/0 (pour $C_{15}H_{11}O_5N_3$) C 58,30 H 5,26 N 17

Dérivé monométhylé-4

de l'[α-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.



$C_{15}H_{11}O_5N_3$

P.M. 261

Préparation. — Dans un tube à essai on introduit 0,494 g (un cinq centième de molécule) d'[α-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 et 15 cm³ d'alcool méthylique à 98-99. On ajoute une quantité suffisante de solution concentrée de potasse dans l'alcool méthylique jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis 0 cm³ 140 (théorie 0 cm³ 12) d'iodure de méthyle. Le tube fermé à la lampe est chauffé pendant trois heures au bain-marie bouillant.

Après refroidissement, le contenu du tube est évaporé au bain-marie. Le résidu est lavé avec quelques centimètres cubes d'eau pour dissoudre l'iodure de potassium formé puis repris par de l'eau très légèrement alcaline pour éliminer la totalité de l'[α-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 non méthylée sans attaquer le dérivé monométhylé-4.

Le résidu est formé de dérivé monométhylé-4 accompagné d'un peu de dérivé diméthylé-2.4. Leur séparation s'effectue en utilisant la propriété que possède le dérivé monométhylé d'être soluble dans une solution bouillante de carbonate de sodium qui l'abandonne par refroidissement, une petite quantité restant en solution à froid, mais pouvant être précipitée par acidulation acétique ou chlorhydrique.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 159°-160°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Le dérivé monométhylé est nettement acide; il est soluble dans la soude diluée, mais son acidité est comparable à celle d'un phénol, de telle sorte qu'il ne peut être titré en présence de phénolphthaléine.

Si l'on traite par la soude à l'ébullition le dérivé monométhylé, il y a dégagement de monométhylamine, ce qui prouve, comme l'a indiqué J. Bougault, que la méthylation s'est effectuée à l'azote et non sur un carbone.

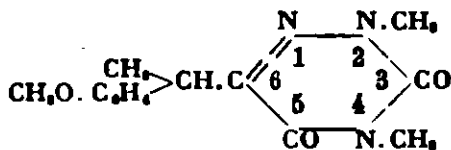
Analyse :

Trouvé 0/0 C 59,65 H 5,85 N 16,95

Calculé 0/0 (pour $C_{16}H_{13}O_5N_3$) C 59,77 H 5,74 N 16,09

Dérivé diméthylé-2.4

de l'[α-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.



$C_{16}H_{13}O_5N_3$

P.M. 275

Préparation. — Le dérivé diméthylé-2.4 se forme en même temps que le dérivé monométhylé-4 par méthylation directe de l'[α-méthyl *p*-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4. On le sépare, comme il a été indiqué précédemment, en utilisant la propriété qu'il possède d'être insoluble dans une solution bouillante de carbonate de sodium.

On peut aussi l'obtenir par méthylation du dérivé monométhylé-4, en chauffant, dans les mêmes conditions (tube scellé pendant trois heures au bain-marie bouillant), molécules égales du dérivé monométhylé, de soude et d'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique.

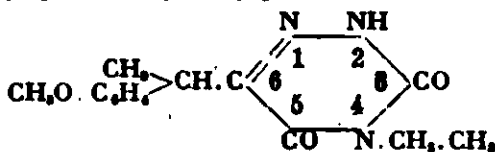
Propriétés. — Cristaux fondant à 142°5, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à chaud. La solubilité dans les divers solvants est plus grande que celle du dérivé monométhylé.

Analyse:

Trouvé 0/0 C 60,90 H 6,29 N 15,39

Calculé 0/0 (pour $C_{14}H_{11}O_4N_3$) C 61,09 H 6,16 N 15,27*Dérivé monoéthylé-4*

de l'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

 $C_{14}H_{11}O_4N_3$

P.M. 275

Préparation. — Dans un tube à essai on introduit 2,47 g (un centième de molécule) d'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 et 10 cm³ d'alcool éthylique à 95°-96°. On ajoute une quantité suffisante d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool éthylique absolu, jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis 1 cm³ 3 (théorie 0 cm³ 78) d'iodure d'éthyle. Le tube fermé à la lampe est chauffé pendant cinq heures au bain-marie bouillant.

On utilise pour la séparation des dérivés monoéthylé et diéthylé la même technique que pour celles des dérivés monométhylé et diméthylé.

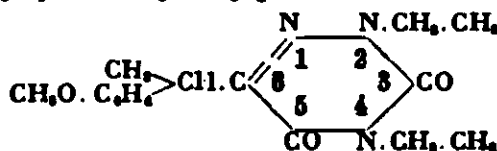
Propriétés. — Cristaux fondant à 132°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool à chaud.

Analyse:

Trouvé 0/0 C 60,85 H 6,31 N 15,37

Calculé 0/0 (pour $C_{16}H_{13}O_4N_3$) C 61,09 H 6,18 N 15,27*Dérivé diéthylé-2.4*

de l'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

 $C_{16}H_{13}O_4N_3$

P.M. 303

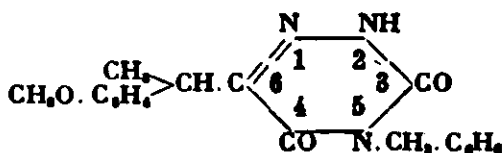
Préparation. — On l'obtient, en même temps que le dérivé monoéthylé-4, par éthylation directe de l'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4. Son insolubilité dans la solution bouillante de carbonate de sodium permet de le séparer du dérivé monoéthylé-4.

On l'obtient aussi par éthylation du dérivé monoéthylé-4 en chauffant, dans les mêmes conditions (tube scellé pendant cinq heures au bain-marie bouillant), molécules égales du dérivé monoéthylé-4, de soude et d'iodure d'éthyle en solution dans l'alcool éthylique absolu.

Propriétés. — Composé liquide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Dérivé monobenzylé-4

de l'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.

 $C_{15}H_{11}O_4N_3$

P.M. 337

Préparation. — 2,470 g (un centième de molécule) d'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 sont dissous dans 10 cm³ d'alcool éthylique à 90°. On ajoute successivement une solution concentrée de potasse dans l'alcool éthylique jusqu'à virage de la phénolphthaléine, puis 1 cm³ 7 (théorie 1 cm³ 1) de chlorure de benzyle. La dissolution limpide est maintenue à une douce ébullition au réfrigérant à reflux pendant quatre heures.

Le liquide est évaporé à siccité au bain-marie pour chasser l'alcool. Le résidu, constitué par un mélange d'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4, de dérivé monobenzylé-4 et de dérivé dibenzylé-2.4, est repris par 5 cm³ d'alcool à 90° bouillant, puis par de la soude normale en solution aqueuse, soit 2 cm³ 8, c'est-à-dire une quantité suffisante pour dissoudre l'[\alpha-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4 qui n'a pas réagi, mais insuffisante pour dissoudre le dérivé monobenzylé. Le résidu est traité successivement par un mélange à parties égales

d'éther ordinaire et d'éther de pétrole pour enlever les produits colorés, puis par une solution à 10 0/0 de carbonate de sodium sec.

Après quelques instants d'ébullition, on filtre la liqueur très chaude et l'on répète l'opération avec le résidu à trois reprises en utilisant chaque fois 5 cm³ de solution alcaline; le dérivé monobenzylé-4, insoluble à froid, se sépare par refroidissement; une petite quantité reste en solution mais peut être précipitée par acidulation acétique ou chlorhydrique.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 206°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

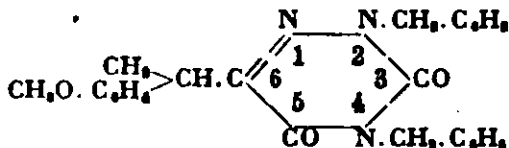
Analyse :

Trouvé 0/0 C 67,42 H 5,85 N 13,58

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N₃) C 67,65 H 5,63 N 13,46

Dérivé dibenzylé-2.4

de l'[α-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4.



C₁₁H₁₁O₂N₃

P.M. 427

Préparation. — On l'obtient en même temps que le dérivé monobenzylé-4 par benzylation directe de l'[α-méthyl p-méthoxybenzyl]-6 dioxo-3.5 triazine-1.2.4; le dérivé dibenzylé-2.4 est séparé en utilisant la propriété des dérivés dialcylés-2.4 d'être insolubles dans une solution bouillante de carbonate de sodium.

On peut encore préparer ce composé par benzylation du dérivé monobenzylé-4; on chauffe à l'ébullition, pendant quatre heures, molécules égales du dérivé monobenzylé-4, de potasse et de chlorure de benzyle en solutions dans l'alcool éthylique à 90°.

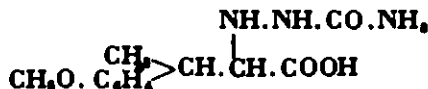
Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 160°,5-161°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 72,81 H 5,98 N 9,97

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N₃) C 73,06 H 5,85 N 9,83

Acide semicarbazido-2-anisyl-3 n-butyrique.



C₁₁H₁₁O₂N₃

P.M. 267

Préparation. — 0,500 g de semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique sont délayés dans l'eau distillée. On ajoute 10 g d'amalgame de sodium à 3 0/0 et on laisse en contact jusqu'à disparition progressive de l'amalgame.

Le filtrat est additionné d'un excès d'acide chlorhydrique dilué; le précipité est lavé à l'eau chaude, puis dissous à chaud dans 10 cm³ d'alcool absolu : par refroidissement l'acide semicarbazido-2 anisyl-3 n-butyrique précipite à l'état cristallin; on lave les cristaux avec un peu d'alcool absolu et on les sèche à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 184°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

Ce composé, comme tous les acides α-semicarbazides, possède des propriétés fortement réductrices. Oxydé par le réactif de Nessler, il y a régénération de la semicarbazone de l'acide oxo-2 anisyl-3 n-butyrique.

Oxydé par l'iode en milieu alcalin, l'acide semicarbazido-2 anisyl-3 n-butyrique fournit la semicarbazone de l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique fondant à 134°, alors que l'action directe de la semicarbazide sur cet aldéhyde conduit à un mélange de deux semicarbazones isomères (Balbiano et Paolini (9), Béhal et Tiffeneau (10) fondant l'une à 134°, l'autre à 207°.

A une dissolution de 2,67 g (un centième de molécule) d'acide semicarbazido-2 anisyl-3 n-butyrique dans 20 cm³ d'une solution de carbonate de sodium anhydre à 10 0/0, on ajoute peu à peu une solution aqueuse d'iode ioduré (iode : 10 g; iode de potassium : 20 g; eau distillée : q. s. pour 1.000 cm³) en attendant la décoloration de la liqueur avant de faire une nouvelle addition. L'oxydation est terminée quand la décoloration ne se produit plus.

(9) L. BALBIANO et V. PAOLINI, *Gaz. chim. Ital.*, 1906, 36, 291. — (10) A. BÉHAL et M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1908, [4], 8, 319.

Le précipité est lavé à l'éther pour éliminer l'excès d'iode, puis purifié par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant.

Dibromo-2.2 anisyl-3 n-butyramide.



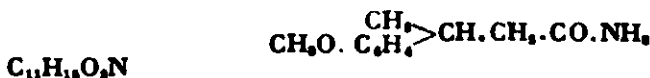
P.M. 351

2,47 g (un centième de molécule) d'[α-méthyl-p-méthoxy-benzyl]-6-dioxo-3.5 triazine-1.2.4 sont délayés dans 30 cm³ d'eau distillée. On ajoute successivement 1 cm³ 600 de lessive de soude (d : 1,33) puis, après dissolution, par petites quantités et en maintenant le récipient dans l'eau glacée, 50 cm³ de solution d'hypobromite de sodium (brome : 5 cm³; lessive de soude de d = 1,33 : 50 g : eau distillée : 100 cm³).

Lorsque tout le dégagement gazeux a cessé, on verse un excès de solution de bisulfite de sodium : il y a formation d'un précipité jaunâtre d'abord visqueux, puis qui se solidifie rapidement. Purification soit par cristallisation dans l'eau bouillante, soit mieux dans l'alcool à 60° bouillant.

Propriétés. — Composé cristallisé fondant à 130°, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool à 60° à froid, très soluble dans le même solvant à l'ébullition.

Anisyl-3 n-butyramide.



P.M. 193

Préparation. — 0,351 g (un millième de molécule) de dibromo-2.2 anisyl-3 n-butyramide sont additionnés de 6 cm³ d'acide acétique à 50 0/0 et de 1 g de zinc en poudre. On chauffe au bain-marie bouillant pendant deux heures.

Au filtrat on ajoute de la lessive de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine; on observe un abondant précipité blanc d'hydroxyde de zinc, d'acétate de zinc et d'amide.

On épuise à trois reprises par 15 cm³ d'éther à chaque fois; on sèche la solution étherée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre et l'on évapore l'éther au bain-marie; le résidu est constitué par l'anisyl-3 n-butyranide que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 60° à chaud.

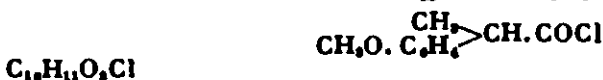
Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 109°, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à 60° à froid, très soluble dans le même solvant à l'ébullition.

Analyse :

Trouvé 0/0 C 68,28 H 8,03 N 7,43

Calculé 0/0 (pour C₁₁H₁₁O₂N) C 68,39 H 7,77 N 7,25

Chlorure de l'acide p-méthoxyhydratropique.



P.M. 198,5

Préparation. — Ce composé est obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'acide p-méthoxyhydratropique ou acide anisyl-2 propionique. Ce dernier est préparé suivant la méthode de J. Bougault (11) par oxydation de l'aldéhyde p-méthoxyhydratropique ou anisyl-2 propanal au moyen de l'oxyde d'argent en milieu alcalin.

On mélange 9,500 g d'acide p-méthoxyhydratropique avec 5 cm³ de chlorure de thionyle et on laisse en contact pendant deux heures. On observe un dégagement de gaz chlorhydrique en même temps qu'un abaissement de température (environ 10°) qui se maintient jusqu'à ce que la réaction soit achevée.

On chasse l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie, puis on effectue une première distillation sous un vide de 28-30 mm. Le produit coloré obtenu est distillé dans les mêmes conditions; on recueille le distillat légèrement jaunâtre qui passe à 156°-157°.

Propriétés. — Liquide légèrement jaunâtre, bouillant à 156°-157° (sous 28-30 mm).

Densité à + 18° 5 : 1,171.

Indice de réfraction à + 19° 5 : 1,5340.

Le chlorure de l'acide p-méthoxyhydratropique est hydrolysé immédiatement par agitation avec quelques centimètres cubes d'eau : précipité d'acide p-méthoxyhydratropique et libération d'acide chlorhydrique.

(11) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 1902, [7], 25, 519.

N° 115. — Préparation du triphénylméthane, par E. PEYTRAL (19.7.42).

Il n'est pas rapporté dans la littérature qu'on ait essayé l'hydrogénation directe, sans « véhicule », des vapeurs de triphénylcarbinol. Sabatier donne cette indication : « Les vapeurs de triphénylcarbinol, véhiculées par un excès de benzène et entraînées par l'hydrogène sur le nickel à 400°, fournissent aisément du triphénylméthane ».

J'ai essayé l'hydrogénation directe : l'hydrogène est amené dans un petit ballon un peu au-dessus du triphénylcarbinol qui est chauffé un peu au-dessous de son point d'ébullition, 360°. L'hydrogène entraîne un brouillard d'alcool sublimé dans le tube à catalyse garni d'une trainée de nickel préparé selon le procédé Sabatier et chauffé vers 380°. La transformation est intégrale : le produit recueilli fond à 92°.

L'opération est aisée. Il n'y a de difficulté que pour retenir en totalité le carbure que l'hydrogène entraîne. On peut faire barboter les gaz à la sortie dans de l'eau maintenue un peu au-dessous de 100°, le carbure s'y rassemble, fondu, et cristallise au refroidissement.

(Laboratoire de Chimie générale, Alger.)

N° 116. — Note sur un dosage simple du fluoborate de potassium dans un mélange de sels neutres; par M^{lle} Alice GONARD (23.5.42).

L'auteur a appliqué au dosage de l'acide fluoborique la méthode que Schucht et Moller ont employé pour doser l'acide fluosilicique. La stabilité plus grande de BF_3H modifie un peu la technique relative à SiF_3H .

J'ai essayé en vue de travaux en cours de doser le fluoborate de potassium dans un mélange de sels neutres sans passer par les dosages compliqués de B et F.

J'ai employé avec quelques modifications la méthode employée par Schucht et Möller pour l'acide fluosilicique :



mais contrairement à la réaction précédente, la réaction :



ne se produit instantanément et à froid qu'en très petite proportion; il faut maintenir à chaud douze heures en présence d'une quantité de soude environ double de celle nécessaire à la réaction précédente, pour neutraliser au fur et à mesure de sa formation l'acide borique produit.

Mode opératoire. — On met dans une fiole conique de 250 cm³ le sel à analyser (0,3 à 0,5 g), 50 cm³ d'une solution concentrée 4 n neutre de chlorure de calcium, 20 cm³ de soude normale et on chauffe au bain de sable en évitant l'évaporation pendant 12 heures environ. On ajoute 1 goutte d'hélianthine, et on verse l'acide chlorhydrique titré rapidement jusqu'à coloration rose plus deux à trois centimètres cubes. On laisse chauffer au bain de sable 1 heure environ pour bien redissoudre la chaux formée pendant la première partie de l'opération dans l'acide dilué; on étend à 150 cm³ environ puis on termine le dosage à deux burettes en prenant comme virage, le virage au jaune de l'hélianthine. En prenant ces précautions l'erreur maximum est de 1 0/0. L'acide borique libéré est sans action sur l'hélianthine dans ces conditions. Un échantillon de fluoborate contenant un peu d'oxyde de fer a donné les résultats suivants : 99,7, 99,06, 99,88, 99,41, 99,39, 99,55, 98,9 0/0 écart maximum 1 0/0, nombre probable : 99,41 0/0.

N° 117. — Action des métalloïdes sur les oxydes basiques; par MM. Marcel LEMARCHANDS et Ladislav SCHWARTZ (22.5.42).

Le soufre comme l'iode, le brome, le chlore, peut se fixer sur les oxydes basiques pour fournir un composé d'addition de formule SOMe (Me divalent). Ce composé a été préparé avec Ag_2O ; nous en donnons les propriétés physiques et chimiques. Ainsi s'établit la généralisation de l'action des oxydes basiques sur les métalloïdes prévue par l'un de nous.

L'un de nous (1) a déjà étudié cette action entre divers oxydes basiques (Ag, Hg, Pb), l'iode, le brome et le chlore. Nous avons recherché dans ce travail comment le soufre se comporte vis-à-vis des mêmes oxydes.

L'action se produit au mieux soit dans un dissolvant approprié (CCl_4), soit par absorption directe par la surface des oxydes de la vapeur de soufre. Dans ce dernier

cas une porphyrisation de l'oxyde mis en expérience est nécessaire pour obtenir l'action totale.

En solution, le soufre en poudre en excès par rapport à Ag_2O est dissous dans du tétrachlorure de carbone dont nous avons vérifié la pureté et que nous avons séché sur de l'anhydride phosphorique, filtré et distillé. Cette dissolution est filtrée et nous y introduisons une quantité pesée d'oxyde d'argent en poudre.

Pour favoriser le contact entre le soufre dissous et les grains d'oxyde d'argent, nous avons employé l'agitation mécanique qui donne le maximum de surface de contact et permet par suite la formation d'une nouvelle couche de composé. Pour cela la bouteille émeri contenant ces corps est placée dans un agitateur mécanique avec deux tiges de verre. La réaction commence au bout de plusieurs heures, mais se poursuit très lentement. L'oxyde d'argent brun prend une teinte brun grisâtre laquelle passe au bout de plusieurs semaines au gris acier.

Pendant la réaction, nous n'avons pas observé de dégagement gazeux dû au déplacement de l'oxygène par le soufre.

Après agitation de plusieurs semaines, le liquide est décanté et filtré sur un filtre Schott préalablement pesé. Le précipité est lavé plusieurs fois avec du tétrachlorure de carbone jusqu'à élimination complète du soufre, il est séché ensuite à l'étuve à 80° jusqu'à poids constant et pesé. On a observé une augmentation de poids de l'oxyde d'argent introduit, augmentation qui correspond à la fixation d'un atome-gramme de soufre par molécule-gramme d'oxyde d'argent.

A l'état de vapeur, une quantité pesée d'oxyde d'argent broyé et porphyrisé, est étendu en couche mince dans un cristalliseur préalablement séché et taré. Ce cristalliseur est placé dans un grand pèse-filtre qui contient le soufre. Le pèse-filtre est abandonné à l'étuve.

L'oxyde d'argent fixe au fur et à mesure les vapeurs de soufre et on observe les mêmes changements de teinte que lors de la réaction dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons obtenu :

à $65^\circ\text{--}70^\circ$ 3,01 0/0 du composé d'addition après 38 jours, à $78^\circ\text{--}80^\circ$ 98,12 0/0 du composé d'addition après 96 jours.

Partis de 1,3485 g Ag_2O , nous avons pesé 1,5310 du composé d'addition. Cela conduit à la formule Ag_2OS pour ce dernier à moins de 2 0/00

$$\left(\frac{\text{Ag}_2\text{OS}}{\text{Ag}_2\text{O}} = 1,138; \text{ici } \frac{1,5310}{1,3485} = 1,135 \right).$$

Dans CCl_4 , le soufre dissous s'est fixé sur 2,548 g Ag_2O en suspension et constamment agité, pour donner après plusieurs semaines 2,8897 du composé d'addition:

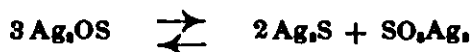
$$\frac{2,8897}{2,548} = 1,130.$$

Soumis à l'analyse, les résultats sont les suivants :

S = 11,63, dosé à l'état de SO_2 Ba après oxydation par ClO_2H , NO_2H et I_2O_5 . Ag = 81,57, dosé à l'état de AgCl . O = 6,21; le corps est réduit par CO et CO_2 absorbé par la potasse et pesé.

Propriétés de Ag_2OS . Corps gris acier, solide de densité égale à 6,08 (Ag_2O : 7,143 à 7,250; Ag_2S : 7,16 à 7,385) (2), insoluble dans l'eau.

Il se dissocie sous l'action de la chaleur en sulfure et sulfité d'argent d'après l'équation :



D'après l'étude quantitative faite, cette dissociation a lieu entre 300° et 305° . L'hydrogène est sans action jusqu'à 170° tandis qu'à 100° Ag_2O est entièrement réduit (3). L'oxyde de carbone le réduit quantitativement en Ag_2S .



d'où possibilité du dosage de l'oxygène dans cette substance.

Le composé nouveau se différencie de Ag_2O et de Ag_2S par son spectre de rayons X et par son volume moléculaire :

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{O} \text{ volume moléculaire} &= 32,2 \\ \text{Ag}_2\text{S} \text{ volume moléculaire} &= 34,1 \\ \text{Ag}_2\text{OS} \text{ volume moléculaire} &= 43,4 \end{aligned}$$

D'autres essais sont en cours sur d'autres oxydes basiques.

(1) M. LEMARCHANDS et M^{lle} D. SAUNIER *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 1709. — M. LEMARCHANDS et P. PIERRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 1773. — (2) KENNGOTT, *Pogg. Ann.*, 1855, 35, 462. — DAUBER, *Sitz. Akad. Wien* (2), 1860, 39, 685. — (3) WOHLER, *Liebigs. Ann.*, 1839, 30, 4.

N° 118. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « Carcharodon carcharias » III. — Séparation et constitution de l'acide arachidonique $C_{22}H_{40}O_2$; par Pierre BAUDART (22.5.42).

1° Au cours de la séparation de l'acide clupanodonique, les acides gras fortement insaturés de 4 kg d'acides insolubles d'huile de foie de « Carcharodon carcharias » ont été séparés, puis fractionnés par distillation. Dans le cas présent, certaines de ces fractions ont été traitées à leur tour par précipitations fractionnées de savons de sodium dans l'acétone et rectifications sous pression réduite, jusqu'à obtention d'un échantillon presque pur d'arachidonate de méthyle;

2° Une portion de cet arachidonate de méthyle a été oxydée par le permanganate de potassium en milieu acétonique, donnant comme produits d'oxydation, des acides acétique, succinique, adipique, ce dernier issu du groupement carboxyle;

3° Une deuxième portion de l'arachidonate de méthyle a été ozonisée, donnant principalement les produits suivants: acides acétique, succinique, adipique, acétaldéhyde.

En conséquence, la formule de l'acide arachidonique est celle de l'acide $\Delta 6:7, 10:11, 14:15, 18:19$ eicosatétrénoïque



L'acide arachidonique paraît être, avec l'acide clupanodonique précédemment étudié, l'un des constituants à forte insaturation les plus répandus dans les huiles d'animaux marins. Cependant, cet acide est moins connu et n'a pas été l'objet de recherches aussi nombreuses que l'acide clupanodonique. Il nous a donc paru intéressant de donner une très brève revue des connaissances sur la question.

La présence de l'acide $C_{22}H_{40}O_2$ a souvent été signalée dans les huiles d'animaux terrestres. Hartley (1) l'a trouvé dans les graisses de foie de porc et de bœuf; c'est cet acide que Lewkowitch (2) a dénommé « arachidonique ». Depuis, son existence dans les substances grasses provenant de mammifères terrestres a été signalée par de nombreux auteurs; notamment, Snider et Bloor (3) l'ont trouvé dans le beurre, Bosworth et Brown (4) dans les lécithines de foie de bœuf.

Mais, c'est incontestablement dans les huiles d'animaux marins que l'acide $C_{22}H_{40}O_2$ a été le plus souvent reconnu: Bull (5) l'a trouvé dans l'huile de harengs, Brown et Beal (6) dans les huiles de foie de morue, de menhaden, de harengs, de saumon, de sardines. Depuis cette époque, les chimistes japonais ont signalé sa présence dans presque toutes les variétés d'huiles d'animaux marins qu'ils ont étudiées. Nous avons trouvé que l'huile de foie de « Carcharodon carcharias » en contenait 1,4 0/0.

Si la présence de l'acide arachidonique a souvent été reconnue, l'étude de sa constitution chimique ne semble pas avoir été entreprise souvent, en raison, sans doute, de la difficulté qu'il y a de le préparer à un état de pureté suffisante. Cependant, Toyama et Tsuchiya (7) l'ont obtenu presque pur à partir de l'huile de sardines du Japon, par des précipitations fractionnées de savons de sodium dans l'acétone et des distillations fractionnées. Sa constitution a été étudiée par ozonisation de l'ester amylique. Ces auteurs ont ainsi proposé la formule:



Dans le présent travail, nous avons repris la question en séparant et étudiant un acide $C_{22}H_{40}O_2$ dans l'huile de foie de « carcharodon carcharias ». La méthode de séparation est basée sur des distillations fractionnées, alternées avec des précipitations de savons de sodium dans l'acétone, ainsi que nous l'avions déjà fait pour la séparation de l'acide clupanodonique; nous avons accordé aux distillations une plus large part que Toyama et Tsuchiya. Un assemblage judicieux des deux procédés de séparation ci-dessus, permet en effet de réduire dans des proportions énormes les traitements à faire subir au produit; ce qui augmente beaucoup le rendement, sans pour cela diminuer la pureté du produit final. Nous avons étudié la constitution chimique par deux méthodes: oxydation permanganique de l'arachidonate de méthyle et ozonisation de l'arachidonate d'amylole. Les résultats fournis par les deux méthodes ont été absolument concordants, et nous ont amenés à la formule d'un acide $\Delta 6:7, 10:11, 14:15, 18:19$ eicosatétrénoïque.



Nous n'avons pu retrouver la formule de Toyama et Tsuchiya. Il est tout à fait vraisemblable d'ailleurs, que l'on se trouve en présence d'un autre acide eicosatétrénoïque, ce dernier pouvant avoir une constitution différente suivant les variétés d'huile. L'acide que nous avons étudié donne une quantité beaucoup plus grande de bromures insolubles dans l'éther que l'acide de Toyama et Tsuchiya: 128 0/0 au lieu de 103 0/0.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Séparation de l'arachidonate de méthyle.

Pour effectuer la séparation de l'acide clupanodonique (1), 4 k d'acides gras insolubles ont été débarrassés de la majeure partie de leurs acides concrets par cristallisation dans le méthanol froid. Les acides fluides obtenus ont été traités par précipitation des savons de sodium dans l'acétone, afin d'isoler les acides à forte insaturation. Ces derniers, transformés en esters méthyliques et distillés ont fourni 5 fractions. Les fractions 3 et 4 traitées à nouveau par précipitation des savons de sodium dans l'acétone avaient donné pour les savons insolubles 52 g d'acides (indice de neutralisation 178,2, indice d'iode 315). Pour le présent travail, cette dernière fraction a été utilisée ainsi que la fraction 2 issue de la distillation des esters méthyliques (43 g, indice de saponification 178,5 indice d'iode 233). Après transformation de la partie acide en esters méthyliques, les deux fractions ont été jointes et soumises à une rectification sous 0,6-0,8 mm Hg.

1 ^{re} fraction	< 192°.....	11 g	indice de sapon.....	179,0	indice d'iode.....	202
2°	192-195°.....	51 g	—	174,5	—	290
3°	> 195°.....	9 g	—	163,0	—	300

La 2^e fraction a été saponifiée et les acides gras neutralisés par une solution 3 × N de soude dans l'alcool à 50 0/0. 200 cm³ d'acétone ont été ajoutés, donnant un précipité de savons qui a été séparé par filtration. Le filtrat additionné de 2.000 cm³ d'acétone et fortement refroidi a donné un second précipité ainsi qu'une solution. Les acides ont été libérés dans chaque cas.

Acide gras du 1 ^{er} précipité.....	10 g	ind. de neutr.....	184,8	ind. d'iode.....	202
— 2° —	32 g	—	183,5	—	322
— de la solution.....	6 g	—	178,5	—	336

Les acides du 2^e précipité ont été transformés en esters méthyliques et fractionnés par distillation sous 0,6-0,8 mm.

1 ^{re} fraction	< 194°.....	2,5 g	indice de sapon.....	180,5	indice d'iode	291
2°	194-196°.....	24 g	—	176,0	—	313
3°	> 196°.....	2 g	—	174,0	—	317

Les acides gras libérés de la 2^e fraction ont été neutralisés par une solution 2 × N de soude dans l'alcool à 50 0/0; 200 cm³ d'acétone ont été ajoutés, donnant un précipité et une solution :

Acides du précipité.....	2 g	indice de neutr.....	185	indice d'iode.....	298
— de la solution	18 g	—	144	—	329

Les acides de la solution, transformés en esters méthyliques et fractionnés sous 0,6-0,8 mm de Hg ont donné :

1 ^{re} fraction	< 194°.....	0,8 g	indice de sapon.....	176,8	indice d'iode.....	311
2°	194-196°.....	14,5 g	—	176,2	—	316
3°	> 196°.....	1 g	—	175,5	—	317

La 2^e fraction est constituée par de l'arachidonate de méthyle à peu près pur (valeurs théoriques : IS = 176,0 IJ = 320). Les autres caractéristiques de cette fraction sont les suivantes :

$$d_4^{20} = 0,9168$$

$$n_D^{20} = 1,4875$$

réfraction moléculaire 99,7 (calculée pour C₂₂H₄₀O₂ (=): 98,85).

Indice d'iode (Rosenmund-Kuhnhen) 308. Indice d'iode rhodanomérique : 161. Acides gras bromés insolubles dans l'éther : 128 0/0. Teneur en brome 67,7 0/0 (calculée pour C₂₂H₄₀O₂ Br₂ : 67,8 0/0).

B. — Oxydation permanganique de l'arachidonate de méthyle.

7 g d'arachidonate de méthyle ont été dissous dans 100 cm³ d'acétone. puis traités de la manière suivante par 85 g au total de permanganate de potassium finement pulvérisé : 20 g de permanganate ont été ajoutés pendant une heure et par petites portions à la solution acétonique froide constamment agitée et dont la température ne dépassait pas 40°. Ensuite, le ballon a été surmonté d'un réfrigérant à reflux, et la solution maintenue à une douce ébullition; 30 g de permanganate ont été ajoutés dans le cours de 5 heures, puis l'ébullition maintenue 5 heures. Le ballon a été abandonné 12 heures à la température ordinaire, puis l'ébullition a été reprise, le permanganate restant ajouté en 5 heures et l'ébullition maintenue

5 heures encore. L'acétone a été chassée par distillation, le résidu repris par 250 cm³ d'eau et traité par un courant de gaz sulfureux jusqu'à disparition totale des oxydes de manganèse. La solution ainsi obtenue et les produits huileux surnageants ont été extraits avec 500 cm³ d'éther, et la solution aqueuse, alcalinisée jusqu'à commencement de précipitation des hydrates de manganèse, filtrée et évaporée à sec. Le résidu, finement pulvérisé a été acidifié et extrait une dizaine de fois, avec chaque fois 100 cm³ d'éther environ. Cette solution étherée a été jointe à la précédente, séchée sur sulfate de soude anhydre, et l'éther chassé par distillation à travers un tube de Vigreux jusqu'à obtention d'un résidu de 15 cm³ environ. Ce dernier a été introduit dans un petit ballon à distiller chauffé au bain d'huile, dont la température a été portée lentement jusqu'à 150°. Le distillat (A) ainsi obtenu (5 cm³ environ) avait une réaction fortement acide.

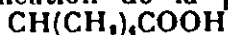
Le résidu de la distillation extrait à froid par 300 cm³ d'éther de pétrole léger a donné une fraction (B) insoluble (5,6 g) constituée par un liquide brun et un produit cristallin. L'éther de pétrole de la solution chassé par distillation a abandonné un résidu qui a été saponifié par une solution alcoolique de potasse, puis après évaporation à sec au bain marie, acidifié et extrait à l'éther. L'éther de cette dernière solution chassé par distillation, a laissé un résidu qui a été extrait avec 200 cm³ d'éther de pétrole léger froid. Ont ainsi été obtenus : une fraction insoluble (C) (2,5 g) et une fraction soluble (D) (1,4 g).

1° *Substances volatiles* (A). — Cette fraction qui paraît souillée par une grande quantité d'éther, a été additionnée d'alcool, puis neutralisée par une liqueur

N² de soude (versé 11, 2 cm³). Cette solution a été divisée en 2 parties égales, évaporées à sec toutes deux : l'une reprise par un peu d'eau et un léger excès de nitrate d'argent a donné un sel insoluble séparé par filtration (trouvé : Ag 64,7 0/0, calculé pour C₁₈H₃₄O₂Ag : 64,6 0/0). L'autre portion, reprise par un peu d'alcool à 70 0/0 a été portée une heure à l'ébullition avec une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle. Les cristaux obtenus, recristallisés dans l'alcool à 70 0/0 fondaient à 83-84 0/0 sans abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon pur d'acétate de *p*-bromophénacyle. On se trouve donc en présence d'acide acétique, celui-ci indiquant le groupement CH₃CH = (ou = CHCH₃CH =).

2° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole* (B). — La partie huileuse de cette fraction, constituée vraisemblablement par des produits incomplètement oxydés, a été éliminée par essorage. Les cristaux obtenus, après recristallisations dans l'acétate d'éthyle avaient un indice de neutralisation de 946 et fondaient à 180°-181° (acide succinique : IN₁ = 950, PF = 182°-183). D'après l'importance de cette fraction, on peut admettre la présence de 2 et même 3 groupements = CH(CH₃)₂CH =

3° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole* (C). — Cette fraction, ainsi qu'il apparaît dans le cours des opérations précédentes est constituée par le produit d'oxydation du groupement terminal carboxylé. Elle était constituée par un produit solide qui après recristallisation dans l'acétate d'éthyle a fourni des cristaux d'indice de neutralisation 771 et fondant à 150°-151° (acide adipique IN = 768 PF : 152°-153°). On a donc ici l'indication de la présence du groupement :



4° *Substances solubles dans l'éther de pétrole* (D). — Ces produits ont été introduits dans un petit ballon à distiller. La température du bain d'huile ayant été portée jusqu'à 200°, quelques gouttes ont tout d'abord passé à la distillation, puis le produit restant tendait à se décomposer. Le distillat a nécessité pour sa neutrali-

sation 1,8 cm³ de soude N². La solution hydroalcoolique du sel ainsi obtenu, traité par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle a fourni des cristaux fondant à 83°-84°, seuls ou mélangés à de l'acétate de *p*-bromophénacyle pur.

5° *Produits incomplètement oxydés*. — Les produits huileux issus de (B) après essorage et le résidu de distillation de (D) ont été joints et oxydés par le permanganate en solution aqueuse, alcaline et chaude. Les produits acides ainsi obtenus ont été divisés en fractions soluble et insoluble dans l'éther de pétrole. La première contenait un peu d'acide acétique caractérisé par son ester *p*-bromophénacyle. La seconde, recristallisée dans l'acétate d'éthyle a fourni des cristaux identifiabiles avec l'acide succinique.

Ainsi, les produits d'oxydation précédemment trouvés permettent de donner à l'acide arachidonique la formule :



C. — Ozonisation de l'arachidonate d'amyle.

5 g d'arachidonate de méthyle ont été saponifiés, les acides gras extraits à l'éther et la solution étherée portée à l'ébullition pendant plusieurs heures avec

10 cm³ environ d'alcool amylique contenant 2 à 3 0/0 d'acide chlorhydrique. L'ester amylique obtenu (5,3 g) a été introduit dans un ballon à distiller de 150 cm³ avec 50 cm³ de chloroforme sec; le ballon étant refroidi par de la glace, son contenu a été traité par un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à saturation en ozone. Le chloroforme a été chassé par distillation dans le vide à une température inférieure à 30°; l'ozonide ainsi obtenu (9,5 g environ), constitué par un liquide jaune très visqueux a été additionné de 50 cm³ d'eau et le tout chauffé au bain-marie bouillant, pendant qu'un courant lent d'hydrogène traversait le contenu du ballon. La tubulure latérale était en relation avec trois flacons disposés en série, destinés à recevoir les produits d'oxydation volatils entraînés par le courant d'hydrogène. Le premier flacon contenait 50 cm³ d'eau et était refroidi par de la glace, les deux suivants

contenaient chacun 100 cm³ d'une solution de baryte $\frac{N}{3}$ environ. La décomposition de l'ozonide a ainsi été poursuivie pendant 1/2 heure environ, et les produits d'oxydation divisés en 3 parties: produits volatils (A) contenus dans les 3 flacons absorbeurs, solution aqueuse (B) restant dans le ballon à distiller, produit huileux (C) se trouvant sous la solution (B).

1° *Substances volatiles* (A). — La solution aqueuse du premier flacon absorbeur colorait en rose le réactif de Schiff et avait une réaction fortement acide. Cette solution a été exactement neutralisée par une liqueur de soude $\frac{N}{2}$ (3,4 cm³), puis

distillée à moitié, le distillat étant reçu dans un flacon refroidi par de la glace. Le reste de la solution a été évaporé à sec et le résidu traité en solution hydroalcoolique par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle. L'ester obtenu recristallisé dans l'alcool fondait à 84°-85° seul ou mélangé avec de l'acétate de *p*-bromophénacyle pur. Le distillat additionné de *p*-nitrophénylhydrazine dans l'acide chlorhydrique a donné un précipité dont les cristaux après recristallisation, dans l'alcool à 50 0/0 fondaient à 124°-125° sans abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon pur de *p*-nitrophénylhydrazine de l'acétaldéhyde. On est donc en présence d'acide acétique et d'acétaldéhyde, provenant du groupement $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$. Le premier flacon d'eau de baryte contenait un précipité de carbonate de baryum (0,35 g); si l'on avait affaire à un groupement $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$, le poids de carbonate de baryte devrait être compris entre 2 et 3 g. Il semble donc bien que l'on se trouve en présence, soit d'une faible quantité d'un acide gras étranger possédant le groupement $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$, soit d'une décomposition anormale des produits d'oxydation.

2° *Solution aqueuse* (B). — Cette solution possédait une réaction fortement acide et colorait en rose le réactif de Schiff. Elle a été oxydée par le permanganate en milieu alcalin; la solution débarrassée des oxydes de manganèse, évaporée à sec a donné un résidu qui a été acidifié et extrait à l'éther. Ce dernier, chassé par distillation a abandonné un produit solide (3,8 g) qui recristallisé dans l'acétate d'éthyle fondait à 181°-182° et avait un indice de neutralisation de 946 (acide succinique P.F. = 182°-183° IN = 950).

3° *Substances huileuses* (C). — Leur poids était de 2,5 g. Elles ont été lavées plusieurs fois à l'eau tiède, puis oxydées par le permanganate en milieu alcalin; le produit acide provenant de cette opération a été saponifié, et l'acide libéré extrait à l'éther puis débarrassé de ce solvant. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle, il fondait à 150°-151° et avait un indice de neutralisation de 772, identifiable avec l'acide adipique.

On se trouve donc en présence de produits d'oxydation analogues à ceux fournis par l'oxydation permanganique de l'arachidonate de méthyle, ce qui confirme la formule:



(1) HARTLEY, *J. Physiol.*, 1909, 38, 353. — (2) LEWKOWITZ, *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, 6th Edition, Vol. 1, p. 215. — (3) SNIDER et BLOOR, *J. Biol. Chem.*, 1933, 99, 555. — (4) BOSWORTH et BROWN, *J. Biol. Chem.*, 1933, 102, 115. — (5) BULL, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1900, 19, 73. — (6) BROWN et BEAL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 1289. — (7) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. of the Chem. Soc. Japan*, 1935, 10, 241, 296.

N° 119. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « Carcharodon carcharias ». IV. — Séparation et constitution des acides eicosadiénoliques C₂₂H₄₀O₂ et C₂₄; par Pierre BAUDART (22.5.42).

1° Au cours de la séparation de l'acide clupanodonique, les acides fluides de 4 kg d'acides insolubles d'huile de foie de « carcharodon carcharias » ont été scindés en 2 portions, fortement insaturée et moyennement insaturée. Cette dernière a été reprise, fractionnée par distillation. Certaines des fractions ainsi obtenues ont été traitées par des précipitations de savons de plomb dans l'alcool, de savons de sodium dans l'acétone ou des distillations

jusqu'à ce que des fractions presque pures d'eicosadiénoate et de docosadiénoate de méthyle aient été obtenues.

2°-3° Deux portions d'eicosadiénoate de méthyle ont été oxydées, l'une par le permanganate dans l'acétone, l'autre par ozonisation. Les produits obtenus étaient : des acides acétique, caproïque, undécanedicarboxylique ou les aldéhydes correspondants, et de l'anhydride carbonique. Cet acide est donc l'acide $\Delta 11:12\ 14:15$ eicosadiénoïque :



4°-5° Deux portions de docosadiénoate de méthyle ont été oxydées de la même manière, donnant des acides ou aldéhydes : acétique, caprylique, undécanedicarboxylique et de l'anhydride carbonique. Ce qui permet de donner à l'acide docosadiénoïque la forme $\Delta 11:12\ 14:15$.



Nous avons signalé dans un précédent travail que les acides eicosadiénoïque et docosadiénoïque entraient respectivement pour 2,9 et 1,2 0/0 dans les acides gras insolubles de l'huile de foie de « carcharodon carcharias ». Jusqu'à présent, ces acides ne paraissent pas avoir été étudiés ni même entrevus dans aucune espèce d'huile végétale ou animale. Ceci provient sans doute en grande partie du fait que ces acides ne donnent pas de bromures insolubles, même dans l'éther de pétrole.

Nous les avons isolés par une série de fractionnements basés sur des distillations fractionnées et des précipitations de savons de plomb dans l'alcool ou de savons de sodium dans l'acétone. Afin de déterminer leur constitution, nous avons effectué sur chacun des esters méthyliques isolés, une oxydation par le permanganate dans l'acétone et une ozonisation; dans tous les cas, les résultats se sont montrés en parfait accord.

Avec l'acide eicosadiénoïque, les produits d'oxydation étaient constitués par des acides caproïque, acétique, undécanedicarboxylique ou leurs aldéhydes correspondants et de l'anhydride carbonique. L'acide acétique ou l'acétaldéhyde, ainsi que l'anhydride carbonique paraissent provenir de l'acide ou du semialdéhyde malonique suivant une des décompositions :



Dans le cas de l'acide docosadiénoïque, des produits identiques ont été mis en évidence, sauf l'acide caproïque remplacé par l'acide caprylique. Ceci nous a permis de proposer les formules suivantes :



En dehors des produits d'oxydation indiqués ci-dessus, nous avons également trouvé des quantités faibles mais appréciables d'acide nonanoïque dans le premier cas et undécanoïque dans le second. Ces acides proviennent sans doute de l'oxydation des acides monoéthyléniques correspondants en C_{20} et C_{22} , qui existaient comme impuretés dans les fractions étudiées.

Ceci suggère tout de suite une remarque intéressante : l'acide diéthylénique se déduirait de l'acide monoéthylénique à même nombre d'atomes de carbone, par création d'une nouvelle double liaison en position $\gamma-\delta$ par rapport à la première, ce qui est déjà le cas pour l'acide linoléique. Ainsi, l'acide docosadiénoïque dériverait de l'acide $\Delta 11:12$ docosénoïque ou cétoléique (1); et l'acide eicosadiénoïque dériverait de l'acide $\Delta 11:12$ eicosénoïque. Mais, dans ce dernier cas, il ne peut s'agir de l'acide gadoléique (2) dont la double liaison se trouve en $\Delta 9:10$. Il est vrai qu'un acide isomère (gondoléique) a été mis en évidence dans certaines huiles (3), mais on ne connaît pas encore la position de sa double liaison. Peut-être s'agit-il ici de cet acide? Dans ce dernier cas, une nouvelle remarque s'impose : l'acide gadoléique trouvé dans l'huile de sardines du Japon a sa double liaison en $\Delta 9:10$, l'acide arachidonique (4) de la même huile est de la forme $\Delta 4:5\ 8:9\ 12:13\ 16:17$ eicosatétrénoïque; en ce qui nous concerne, dans l'huile de foie de « carcharodon carcharias », nous avons trouvé pour l'acide arachidonique la forme $\Delta 6:7\ 10:11\ 14:15\ 18:19$ et pour l'acide eicosénoïque la forme probable $\Delta 11:12$. Il y aurait donc un glissement de l'ensemble des doubles liaisons, dans le même sens, et égal pour chaque acide. Ce parallélisme serait nettement en faveur de l'hypothèse suivant laquelle, dans les huiles de poissons, les divers acides gras se déduiraient les uns des autres par des hydrogénations ou des déshydrogénations partielles, tout au moins dans les chaînes à nombres égaux d'atomes de carbone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Séparation des eicosadiénoate et docosadiénoate de méthyle.

Au cours de la préparation de l'acide clupanodonique (1), les acides gras fluides, traités par précipitation des savons de sodium dans l'acétone, ont fourni 350 g

d'acides fortement insaturés et 3 kg d'acides issus des savons insolubles (indice de neutralisation 196, indice d'iode 132). Ces acides ont été distillés jusqu'à une température de 195° sous 0,6-0,8 mm de Hg, fournissant 1840 g de distillat (indice de neutralisation 208, indice d'iode 78,5). Le résidu qui paraissait contenir une forte proportion d'acides oxydés a été dissout dans 3 l d'éther de pétrole léger, et les produits insolubles séparés par décantation. L'éther de pétrole de la solution a été chassé par distillation, et le résidu transformé en esters méthyliques, puis fractionné par distillation sous 0,6-0,8 mm Hg.

1 ^{re} fraction	< 190°.....	680 g	indice de sapon.....	190,6	indice d'iode.....	112
2°	— 190-195°.....	110 g	—	185,2	—	135
3°	— 195-200°.....	97 g	—	176,7	—	196
4°	— 200-205°.....	64 g	—	165,2	—	275
5°	— > 205°.....	75 g	—	158,5	—	342

Les fractions 2, 3, 4 et 5 ont été jointes et refractionnées :

Fraction A1	< 190°.....	53 g	indice de sapon.....	190,2	indice d'iode.....	114
— A2	190-193°.....	65 g	—	182,7	—	148
— A3	193-197°.....	45 g	—	175,7	—	204
— A4	197-200°.....	78 g	—	172,0	—	230
— A5	200-204°.....	55 g	—	164,1	—	297
— A6	> 204°.....	38 g	—	155,2	—	351

Les fractions A₁, A₂ et A₃ ont été jointes et les acides gras libérés dissous dans 2 l d'alcool à 95 0/0, traités à l'ébullition par 30 g d'acétate de plomb dissout dans 1 l d'alcool bouillant. La solution obtenue a été maintenue pendant plusieurs heures entre 0° et 5°. Les acides gras des savons de plomb insolubles et ceux de la solution ont été libérés.

Acides des savons insolubles....	16 g	ind. de neutr....	185,0	ind. d'iode....	42
— du filtrat.....	152 g	—	178,0	—	213

Les acides gras du filtrat ont été exactement neutralisés par une solution de soude 2 × N dans l'alcool à 50 0/0, puis 1 l d'acétone a été ajouté, le tout porté à l'ébullition puis maintenu plusieurs heures à la température ordinaire. Les savons insolubles séparés par filtration, une première solution a été obtenue. Le précipité a été traité par 1 l d'acétone bouillante contenant 10 0/0 d'alcool à 50°. Après refroidissement et filtration, une deuxième solution de savons solubles a été obtenue. Le précipité, traité à nouveau de la même manière, a ainsi donné une troisième solution et un précipité final.

Acides de la première solution.....	58 g	indice d'iode.....	257
— deuxième —	12 g	—	203
— troisième —	7 g	—	197
— du précipité.....	78 g	—	172
		indice de neutr.....	186,5

Les acides gras du précipité ont été transformés en esters méthyliques et fractionnés par distillation sous 0,6-0,8 mm Hg.

Fraction B1	< 192°.....	8 g	indice de sapon.....	184,0	indice d'iode.....	128
— B2	192-196°.....	38 g	—	174,5	—	163
— B3	> 196°.....	23 g	—	169,2	—	170

La fraction B₁ a été saponifiée et les acides gras dissous dans 800 cm³ d'alcool, traités à l'ébullition par 5 g d'acétate de plomb dissous dans 100 cm³ d'alcool. Après refroidissement à 0°, filtration et libération des acides gras, ont été obtenus :

Acides du précipité.....	3 g	indice de neutr.....	181	indice d'iode	75
— de la solution.....	30 g	—	181	—	172

Les acides de la solution ont été neutralisés par une liqueur 2 × N de soude dans l'alcool à 50 0/0 et traités par 300 cm³ d'acétone à l'ébullition. Après refroidissement et filtration, ont été obtenus :

Acides des savons solubles....	6 g	indice de neutr....	177	indice d'iode....	181
—	20 g	—	182	—	167

Les acides des savons insolubles, après transformation en esters méthyliques, ont été distillés sous 0,6-0,8 mm Hg donnant :

1 ^{re} fraction	< 195°.....	3 g	indice de sapon.....	174,5	indice d'iode.....	155
2°	— 195-197°.....	12 g	—	174,0	—	159
3°	— 197-200°.....	2,5 g	—	171,5	—	165

La 2° fraction paraît constituée par de l'eicosadiénoate de méthyle à peu près pur (valeurs théoriques IS = 173,7, IS = 157,7).

Les autres caractéristiques de cette fraction sont les suivantes :

$d_4^{20} = 0,8881$ $n_D^{20} = 1,4646$ $R_m = 100,3$ (calculée pour $C_{22}H_{42}O_2(=)$: 99,8)

Indice d'iode rhodanométrique : 82

Par bromuration de l'acide eicosadiénolique en solution dans l'éther de pétrole, 4 0/0 environ de bromures insolubles, noircissant vers 220° sans fondre et contenant 65 0/0 de brome ont été obtenus. Il s'agit vraisemblablement de traces d'acides fortement insaturés existant à l'état d'impuretés. La solution étherée filtrée, débarrassée de l'excès de brome par l'hyposulfite de soude, et de l'éther de pétrole par distillation, a abandonné un mélange de produits liquides et cristallins, totalement liquides vers 40° (teneur en Br : 43,2 0/0, calculée pour $C_{22}H_{42}O_2Br_2$: 50,9 0/0).

Les fractions A₁ et A₂ ont été saponifiées, les acides obtenus, dissous dans 1 l d'alcool à 95 0/0 et traités à l'ébullition par 15 g d'acétate de plomb dans 1 l d'alcool. La solution abandonnée entre 0° et 5° et filtrée a fourni des savons de plomb insolubles et une solution :

Acides du précipité.....	5 g	indice de neutr.....	177	indice d'iode.....	70
— de la solution.....	80 g	—	162	—	339

Les acides de la solution ont été neutralisés par une liqueur de soude 2 × N dans l'alcool à 50 0/0, puis 600 cm³ d'acétone ont été ajoutés. Le précipité a été traité par 500 cm³ d'acétone à 10 0/0 d'alcool à 50°, 2 fois successivement comme dans le cas de la séparation de l'acide eicosadiénolique. 3 solutions et un précipité final ont encore été obtenus :

Acides de la 1 ^{re} solution.....	32 g	indice d'iode.....	350	
— 2 ^e —	8 g	—	225	
— 3 ^e —	4 g	—	201	
— du précipité.....	31 g	—	177	ind. de neutr... 170,2

Les acides du précipité transformés en esters méthyliques joints à la fraction B, et fractionnés par distillation ont donné :

1 ^{re} fraction < 199°.....	10 g	indice de sapon.....	170,7	indice d'iode.....	130
2 ^e — 199-204°.....	27 g	—	164,3	—	168
8 ^e — > 204°.....	11 g	—	157,0	—	189

Les acides libérés de la 2^e fraction ont été dissous dans 600 cm³ d'alcool à 95 0/0 et traités par 4 g d'acétate de plomb dans 100 cm³ d'alcool. Après refroidissement, les savons insolubles ont été séparés par filtration.

Acides du précipité.....	2 g	indice de neutr.....	175	indice d'iode.....	80
— de la solution....	20 g	—	168,5	—	178

Les acides de la solution ont été neutralisés par une liqueur de soude 2 × N dans l'alcool à 50 0/0 et traités par 400 cm³ d'acétone à l'ébullition.

Acides des savons insolubles.....	13 g	ind. de neutr.....	169	ind. d'iode.....	163
— de la solution.....	5 g	—	163	—	208

Les acides du précipité transformés en esters méthyliques et distillés ont donné :

1 ^{re} fraction < 200°.....	1 g	indice de sapon.....	163,8	indice d'iode.....	152
2 ^e — 200-203°.....	9 g	—	161,0	—	156
3 ^e — > 203°.....	0,8 g	—	160,2	—	165

La fraction intermédiaire contient une forte proportion de docosadiénoate de méthyle (valeurs théoriques IS = 160, IS = 145).

Les autres caractéristiques sont les suivantes :

$d_4^{20} = 0,8990$ $n_D^{20} = 1,4700$ $R_m = 108,5$ (calculée pour $C_{22}H_{42}O_2(=)$: 109,0)

Indice d'iode rhodanométrique : 77

Par bromuration dans l'éther de pétrole de l'acide libéré, 7 0/0 de bromures insolubles ont été obtenus (noircissant à 220° sans fondre, Br 0/0 : 64,3). Comme dans le cas de l'acide eicosadiénolique on se trouve en présence d'impuretés, l'acide lui-même ne donne pas de bromures insolubles. Les bromures séparés de la solution étaient entièrement liquides vers 40° (teneur en brome : 44,1 0/0 calculé pour $C_{22}H_{42}DO_2Br_2$: 48,8 0/0).

B. — Oxydation permanganique de l'eicosadiénoate de méthyle.

5 g d'eicosadiénoate de méthyle ont été dissous dans 50 cm³ d'acétone et la solution maintenue à une douce ébullition. 30 g de permanganate de potasse finement pulvérisé ont ensuite été ajoutés par petites portions pendant 5 heures, puis l'ébullition maintenue encore 5 heures. L'acétone a été chassée par distillation, le résidu repris par 100 cm³ d'eau, puis traité par un courant de gaz sulfureux jusqu'à disparition de tous les oxydes de manganèse. La solution et la couche huileuse surnageante ont été extraits avec 500 cm³ d'éther. La solution aqueuse, alcalinisée jusqu'à commencement de précipitation des hydrates de manganèse, puis filtrée a été évaporée à sec; le résidu finement pulvérisé a été extrait après acidification par 1 l au total d'éther et cette solution éthérée jointe à la précédente. Après déshydratation sur sulfate de soude, l'éther a été chassé par distillation à travers un tube de Vigreux jusqu'à obtention d'un résidu de 15 cm³ environ. Ce résidu, introduit dans un petit ballon à distiller, a été chauffé jusqu'à 150° par un bain d'huile. Le distillat (A) (5 cm³ environ) avait une réaction fortement acide. Le résidu repris par 300 cm³ d'éther de pétrole léger a donné une solution éthérée et une faible quantité d'un résidu brun huileux (0,1 g environ) qui paraissait constitué par des produits incomplètement oxydés. L'éther de pétrole de la solution, chassé par distillation a abandonné un résidu (5 g) qui a été saponifié. La solution de savons, évaporée à sec, acidifiée, a été extraite à l'éther. Après élimination de ce solvant, le résidu obtenu (4,5 g) a été extrait à l'éther de pétrole fournissant ainsi un produit insoluble (B) et une solution (C).

1° *Substances volatiles (A)*. — Cette fraction paraît souillée par une assez grande quantité d'éther, elle a été étendue avec de l'alcool et neutralisée par une liqueur de soude $\frac{N}{2}$ (versé : 8,6 cm³), la solution ainsi obtenue a été divisée en 2 parties

égales, l'une évaporée à sec, reprise par un peu d'eau et un léger excès de nitrate d'argent a fourni un précipité de sel d'argent insoluble (trouvé : Ag = 64,9 0/0. Calculé pour C₂₀H₃₈O₂Ag 64,6 0/0); l'autre, traitée par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle a donné des cristaux fondant à 83°,5-84° seuls ou mélangés avec de l'acétate de *p*-bromophénacyle. L'acide acétique ainsi mis en évidence indique la présence du groupement = CHCH₂CH =

2° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole (B)* (1,7 g). — La suite des opérations précédentes montre que l'on a affaire au diacide issu du groupement carboxylé. Après recristallisation dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0, des cristaux fondant à 108°-109°, d'indice de neutralisation 516 ont été obtenus (acide undécanedicarboxylique IN = 519 PF = 111°). On a ainsi l'indication de la présence du groupement = CH(CH₂)₉COOH;

3° *Substances solubles dans l'éther de pétrole (C)*. — L'éther de pétrole ayant été chassé par distillation, le résidu a été introduit dans un petit ballon à distiller et fractionné sous 20 mm de Hg.

1 ^{re} fraction	< 100°.....	0,09 g	indice de neutr.....	673
2 ^e —	100-150°.....	0,74 g	—	502
3 ^e —	150-200°.....	0,10 g	—	372

La première fraction paraît constituée surtout par de l'acide acétique. La solution hydroalcoolique issue de la 2^e fraction (après détermination de l'indice de neutralisation) a été divisée en 2 parties égales, l'une évaporée à sec, reprise par un peu d'eau et un léger excès de nitrate d'argent a fourni un précipité insoluble qui a été recristallisé dans l'eau bouillante (trouvé Ag : 47,8 0/0 calculé pour C₂H₄O₂ Ag : 48,4 0/0); l'autre traitée par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle a donné des cristaux qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 80 0/0 fondaient à 70°-71°, seuls ou mélangés avec un échantillon pur de caproate de *p*-bromophénacyle. L'acide caproïque indique la présence du groupement CH₂(CH₂)₄CH =. La 3^e fraction paraît contenir une forte proportion d'acide nonanoïque. (IN = 354). Le sel de baryum a été préparé (Trouvé Ba : 33,3 0/0 calculé pour (C₉H₁₈O₂)₂Ba : 33,8 0/0). Cet acide proviendrait de l'oxydation de l'acide eicosénoïque (gondoïque?) existant comme impureté dans l'acide étudié. On peut cependant donner à l'acide eicosadiénoïque la formule :



C. — Ozonisation de l'eicosadiénoate de méthyle.

4 g d'eicosadiénoate de méthyle ont été introduits dans un ballon à distiller de 150 cm³ avec 40 cm³ de chloroforme. Le ballon étant refroidi par de la glace, son contenu a été traité par un courant d'oxygène ozonisé jusqu'à saturation en ozone. Le chloroforme a été chassé par distillation dans le vide (*t* < 30°). L'ozonide résiduel (7 g environ) a été additionné de 40 cm³ d'eau puis maintenu au bain-

marie bouillant pendant 1/2 heure, dans un courant lent d'hydrogène; les produits volatils entraînés étant recueillis dans 3 flacons disposés en série, le premier contenant 50 cm³ d'eau glacée et chacun des deux autres, 100 cm³ d'une solution de baryte $\frac{N}{3}$. Les produits d'oxydation ont été divisés de la manière suivante : produits volatils (A) contenus dans les flacons absorbeurs; produits solubles dans l'eau (B) se trouvant dans la solution aqueuse du ballon à distiller; produits huileux (C) se trouvant au fond du même ballon. Ces derniers ont été agités avec 100 cm³ d'eau tiède et la solution obtenue (BI) jointe à (B).

1° *Substances volatiles* (A). — La solution aqueuse du premier flacon avait une réaction acide et colorait en rose le réactif de Schiff. Elle a été neutralisée par une solution de soude $\frac{N}{2}$ (2,7 cm³) puis distillée, le distillat étant reçu dans un flacon refroidi par de la glace. Le résidu évaporé à sec, repris par de l'alcool à 70 0/0 et traité par du bromure de *p*-bromophénacyle a donné des cristaux fondant à 83°-84° seuls ou mélangés avec de l'acétate de *p*-bromophénacyle pur. Le distillat, traité par de la *p*-nitrophénylhydrazine en milieu chlorhydrique a donné des cristaux qui recristallisés dans l'alcool à 50 0/0 fondaient à 124°-125° sans variation du point de fusion par mélange avec un échantillon pur de *p*-nitrophénylhydrazone de l'acétaldéhyde. Les deux flacons d'eau de baryte contenaient au total 1,9 g de carbonate de baryum;

2° *Produits solubles dans l'eau* (B) et (BI). — La solution avait une réaction acide et colorait en rose le réactif de Schiff. Elle a été neutralisée et oxydée par le permanganate en milieu alcalin. Les substances acides extraites par les procédés habituels ont été introduites dans un petit ballon à distiller et fractionnées sous 20 mm Hg.

1 ^{re} fraction	< 100°.....	0,23 g	Indice de neutr.....	536
2° —	100-150°.....	0,88 g	—	497

La première fraction qui paraît contenir une certaine quantité d'éther a été neutralisée et traitée par une quantité équimoléculaire de bromure de *p*-bromophénacyle, donnant des cristaux identifiâbles avec l'acétage de *p*-bromophénacyle. La 2° fraction a été neutralisée; une partie a été transformée en sels d'argent (trouvé Ag : 48,0 0/0 calculé pour C₁₁H₁₁O₂, Ag : 48,4), l'autre en ester *p*-bromophénacyle identifiable avec le caproate de *p*-bromophénacyle.

3° *Produits huileux* (C). — Ces produits étaient constitués par un mélange d'acides et d'aldéhydes. Ils ont été oxydés par le permanganate en milieu alcalin, puis saponifiés. Les acides obtenus finalement, lavés à l'éther de pétrole froid puis recristallisés dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0 ont fourni des cristaux fondant à 109°-110° et ayant un indice de neutralisation de 519 (acide undécane-dicarboxylique : IN = 519 F. = 111°).

On a donc confirmation des résultats trouvés par oxydation permanganique.

D. — Oxydation permanganique du docosadiénoate de méthyle.

4 g de docosadiénoate de méthyle ont été dissous dans 50 cm³ d'acétone et oxydés par 25 g de permanganate, exactement comme il a été fait pour l'eicosadiénoate de méthyle. Les produits d'oxydation traités eux aussi d'une manière analogue ont fourni des substances volatiles (A), des produits insolubles (B) et solubles (C) dans l'éther de pétrole.

1° *Produits volatils* (A). — Ils ont été traités comme les produits volatils de l'eicosadiénoate de méthyle, neutralisés par 8,2 cm³ de soude $\frac{N}{2}$. Le sel d'argent préparé contenait 64,8 0/0 d'Ag (calculé pour C₂₂H₄₀O₂, Ag : 64,6 0/0) et l'ester *p*-bromophénacyle fondait à 84°-85°. L'acide acétique ainsi mis en évidence indique la présence du groupement : = CHCH₂CH =

2° *Substances insolubles dans l'éther de pétrole* (B) (1,2 g). — Après recristallisations dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0, ces substances ont donné des cristaux fondant à 109°-110° et d'indice de neutralisation 517 (acide undécane-dicarboxylique : IN = 519 P.F. : 111°).

3° *Substances solubles dans l'éther de pétrole* (C) (3,8 g). — Elles ont été introduites dans un petit ballon à distiller et fractionnées sous 20 mm de Hg.

1 ^{re} fraction	< 100°.....	0,1 g	indice de neutr.....	627
2° —	100-150°.....	0,87 g	—	408
3° —	150-200°.....	0,13 g	—	314

La première fraction paraît contenir de l'acide acétique et un peu d'éther de pétrole (caractérisé par l'ester *p*-bromophénacyle). La 2° fraction a été neutralisée, le sel de baryum a été préparé et recristallisé dans l'alcool à 50 0/0 (trouvé : Ba

31,9 0/0 calculé pour $(C_{11}H_{21}O_2)_2$, Ba : 32,4 0/0). L'ester *p*-bromophénacyle a été également préparé et après plusieurs recristallisations dans l'alcool, fondait à 65°-66° seul ou mélangé avec un échantillon pur de caprylate de *p*-bromophénacyle. Le sel de baryum de la 3^e fraction a été préparé et recristallisé (trouvé Ba = 26,5 0/0, calculé pour $(C_{11}H_{21}O_2)_2$, Ba : 27,15 0/0). L'acide undécanolique ainsi mis en évidence provient de l'oxydation de l'acide docosénolique (cétololique) existant comme impureté dans la fraction étudiée. On eut donc donner à l'acide docosadiénolique, la formule :



E. — Ozonisation du docosadiénoate de méthyle.

3 g de docosadiénoate de méthyle ont été ozonisés de la même manière que l'eicosadiénoate précédemment étudié. Les produits issus de la décomposition de l'ozonide ont fourni des substances volatiles (A). Les produits huileux et aqueux restant dans le ballon à réaction ont été extraits ensemble à l'éther; ce dernier chassé par distillation, a laissé un résidu (B) (substances non volatiles).

1^o *Substances volatiles* (A). — Elles ont été traitées comme les mêmes substances de l'eicosadiénoate de méthyle, donnant de l'acide acétique (caractérisé par l'ester *p*-bromophénacyle) et de l'acétaldéhyde (caractérisé par la *p*-nitrophénylhydrazone);

2^o *Substances fixes* (B). — Elles contiennent un mélange d'acides et d'aldéhydes. Elles ont été oxydées par le permanganate en milieu alcalin, puis saponifiées. Les acides extraits ensuite étaient en partie insolubles dans l'éther de pétrole (1,1 g) et en partie solubles (2,3 g). La fraction insoluble dans l'éther de pétrole a été recristallisée dans l'acétate d'éthyle et l'alcool à 50 0/0, donnant un produit fondant à 108°-109° et d'indice de neutralisation 516, identifiable avec l'acide undécanedicarboxylique. La portion soluble a été fractionnée par distillation sous 20 mm Hg.

1 ^{re} fraction	< 100°.....	0,08 g	indice de neutr.....	701
2 ^e —	100-150°.....	0,73 g	—	410
3 ^e —	150-200°.....	0,12 g	—	307

La première fraction contenait principalement de l'acide acétique caractérisé par son ester *p*-bromophénacyle. La 2^e fraction contenait de l'acide caprylique caractérisé par son sel de baryum (trouvé Ba : 32,6 0/0 calculé pour $(C_8H_{17}O_2)_2$, Ba : 32,4 0/0) et son ester *p*-bromophénacyle. La 3^e fraction paraissait contenir de l'acide indécanolique caractérisé par son sel de baryum (trouvé Ba : 26,4 0/0 calculé pour $(C_{11}H_{21}O_2)_2$, Ba : 27,15 0/0).

Les résultats de l'ozonisation confirment encore ceux de l'oxydation permanganique.

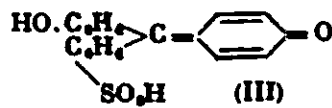
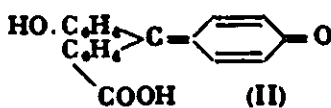
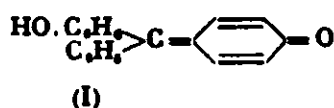
(1) TOYAMA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1927, 30, 597. — (2) TOYAMA et TSUCHIYA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1934, 67, 14, 17. — (3) TOYAMA et ISHIKAWA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1934, 67, 536. — (4) Toyama et Tsuchiya, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1935, 10, 296.

N° 120. — Structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption. III. Étude spectrale des formes desmotropes des bensaures; par M^{me} P. RAMART-LUCAS (7.3.42).

INTRODUCTION.

Après avoir donné un rapide aperçu des hypothèses émises concernant la structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane et souligné l'importance que présente, pour l'étude de cette structure, la détermination des spectres d'absorption, j'ai montré, dans un premier chapitre, qu'aucune des hypothèses émises ne peut être considérée comme générale, et que la plupart d'entre elles sont à écarter (1).

Ces recherches avaient été entreprises afin de soumettre au contrôle expérimental l'hypothèse selon laquelle les trois séries de substances (I), (II), (III), ayant sensiblement la même structure doivent avoir des spectres d'absorption identiques (compte tenu de la présence des substituants sur les noyaux aromatiques) et les



mêmes possibilités de métamorphoses. Cette hypothèse s'est trouvée entièrement vérifiée.

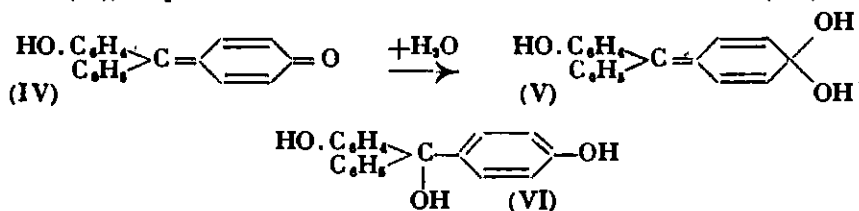
Je décrirai seulement ici ce qui concerne l'étude spectrale des formes desmotropes des corps de la série (I).

Bien que la benzaurine ait donné lieu à d'assez nombreuses recherches, sa constitution n'est pas encore nettement établie. Cela tient pour une part au fait que, à l'état solide et en solution, elle est colorée dans le visible alors qu'elle possède, si elle n'est pas préalablement chauffée, la composition du *p.p'*-dihydroxytriphenylcarbinol, corps qui devrait être incolore.

Cette substance fut obtenue pour la première fois par Dobner (2) (en traitant le phénylchloroforme par le phénol), sous la forme d'une laque brillante et dure. Les premières analyses donnèrent des nombres qui correspondaient à la forme anhydre. Par la suite (3), il reprit cette étude et obtint cette fois des résultats qui le conduisirent à considérer la benzaurine comme un carbinol.

Beaucoup plus tard, R. Meyer et O. Fischer (4) (5) constatèrent que les spectres d'absorption de la fuchsonne et de la benzaurine sont tout à fait semblables. Ils expliquèrent la coloration de la benzaurine en admettant que, à l'état solide, elle est essentiellement constituée par la forme carbinol contenant en solution solide une petite quantité de forme quinonique colorée.

Enfin, citons encore les recherches de Orndorff et de ses collaborateurs (6) qui ont mesuré l'absorption de la benzaurine en solution alcoolique fraîche, et après un certain temps de contact, en milieu acide et enfin en présence d'alcalis (mesures quantitatives). Les résultats obtenus par ces auteurs les conduisirent à penser que la benzaurine présente le même phénomène d'isomérisation que celui attribué par Gomberg et Anderson (7) au *p*-hydroxytriphenylcarbinol. Ils admettent que, en solution alcoolique, la benzaurine se trouve sous les deux formes : hydroxyquinone colorée et carbinol incolore. La transformation s'effectuerait de la façon suivante : la benzaurine (IV), dissoute dans de l'alcool, fixe H₂O en donnant l'hydroxyquinone (V), laquelle s'isomérise en fournissant le carbinol (VI) selon :



Ayant par ailleurs observé que si l'on passe d'une solution neutre de benzaurine à des solutions alcalines ou acides, l'absorption change de façon importante, les auteurs pensent que, dans ces solutions, la benzaurine se trouve sous forme de sels dont les spectres sont très différents de celui de la benzaurine libre. Ils n'envisagent pas que ce composé puisse exister sous plusieurs formes tautomères colorées.

Aucune des conclusions ainsi émises ne peut être retenue. D'une part, j'ai déjà montré avec Martynoff (8) que l'hypothèse de Gomberg est à écarter en ce qui concerne la structure du *p*-hydroxytriphenylcarbinol coloré, il en est de même dans le cas de la benzaurine. Enfin, d'autre part, j'ai établi, comme on le verra, que la salification de ces substances ne provoque aucune variation d'absorption notable si cette salification n'est pas accompagnée d'un changement de structure.

A ma connaissance pour aucun des corps de la série de la benzaurine l'existence de plusieurs formes colorées desmotropes n'avait pas encore été signalée.

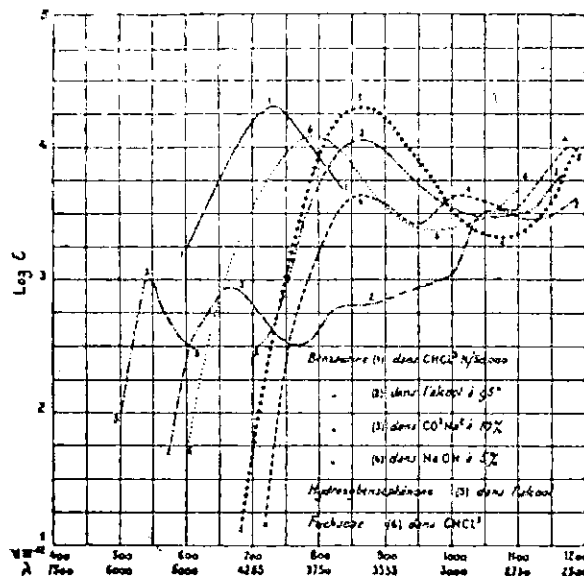


FIG. 1.

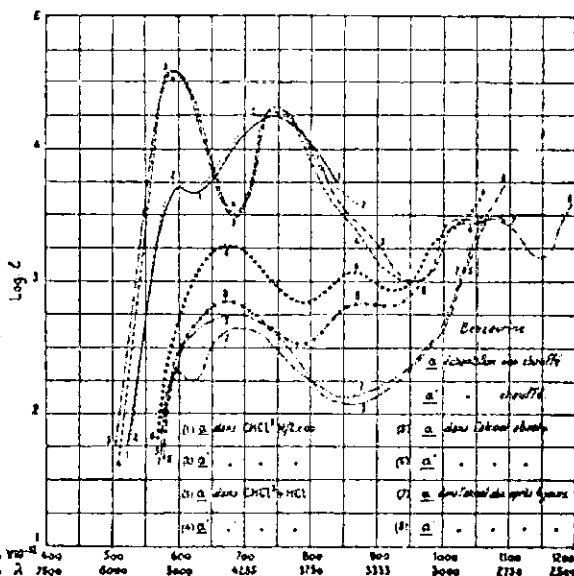


FIG. 2.

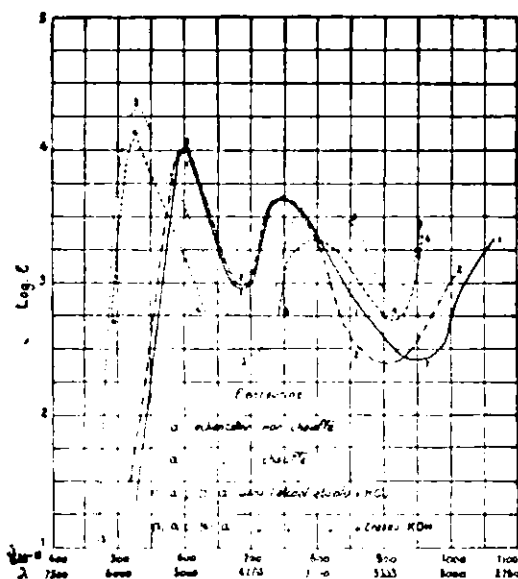


FIG. 2.

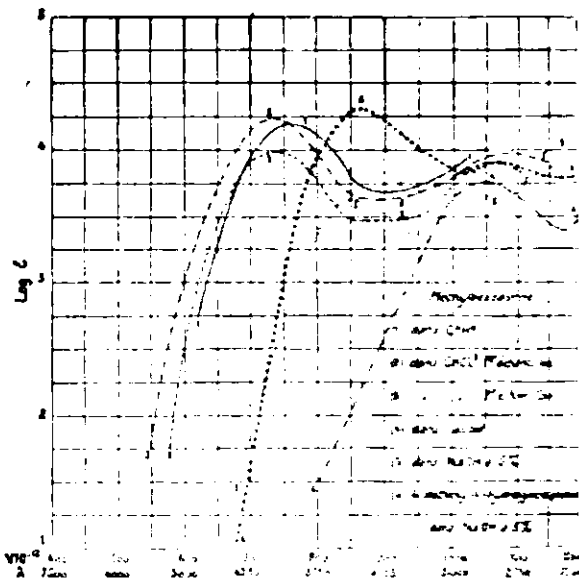


FIG. 4.

Après avoir constaté que les benzaurines peuvent en solution neutre exister sous trois formes isomères (désignées respectivement par A, B, B'), il restait à savoir si ces formes sont également susceptibles d'exister à l'état solide, et par suite, si elles peuvent être considérées comme des desmotropes. A cette fin, j'ai demandé à M^{me} Guilmart de bien vouloir mesurer les spectres de diffusion de ces composés. J'ai constaté qu'ils peuvent effectivement se trouver sous les trois formes A, B, B' (1).

Il est par ailleurs important de signaler que l'analyse spectrale des desmotropes des benzaurines, effectuée dans des milieux très variés, montre que le changement de pH du solvant n'influe pratiquement pas sur le spectre d'absorption d'une forme donnée, et qu'il a seulement pour conséquence de déplacer l'équilibre entre les diverses formes d'une même substance. C'est ainsi que la forme B de la tétrabromobenzaurine possède le même spectre soit en solution neutre, soit en milieu alcalin, c'est ainsi encore que la forme B' de la benzaurine possède la même absorption dans CHCl₃, neutre ou en présence d'acide...

On peut par suite admettre que, contrairement à ce qui semble généralement admis, la salification dans le cas des colorants hydroxylés du triphénylméthane ne provoque aucun changement d'absorption si elle n'est pas accompagnée d'une variation de structure.

ETUDE SPECTRALE DES BENZAURINES.

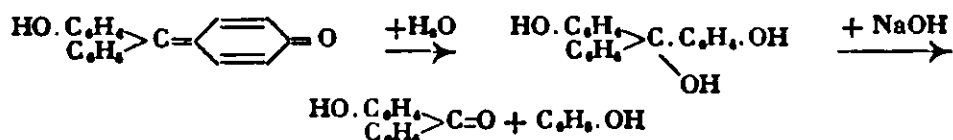
Cette étude a porté sur la benzaurine, la tétrabromobenzaurine et leurs éthers oxydes. Les spectres de ces corps ont été mesurés (lorsque leurs solubilités l'ont permis) dans l'alcool, CHCl₃, C₆H₆, le dioxane et l'éther; en présence de NaOH dans l'alcool et dans H₂O, enfin en milieu chlorhydrique alcoolique et aqueux. Les concentrations ont varié selon les cas de N/2000 à N/50.000.

Ces recherches ont exigé un grand nombre de mesures dont les résultats seront résumés soit par des courbes, soit par des tableaux dans lesquels seront indiquées les positions des maxima d'absorption (exprimées en longueurs d'onde et en fréquences) d'après les enregistrements microphotométriques des principales bandes, ainsi que la nature des formes présentes et les conditions de milieu (solvants, dilutions) dans lesquelles les mesures ont été faites.

Spectres des formes desmotropes de la benzaurine et de son éther.

Benzaurine. — L'absorption de la benzaurine et de son éther oxyde ne peut être mesurée avec précision car, non seulement ces corps s'obtiennent difficilement à l'état pur, mais encore se transforment partiellement en présence d'eau et d'alcool en la forme carbinolique incolore et, de plus, sont susceptibles de se dissocier en hydroxybenzophénone et phénol. Ces diverses transformations ont été mises en évidence par l'analyse spectrale comme on peut le voir sur la figure 1 qui contient les courbes d'absorption d'un même échantillon de benzaurine anhydre: dans CHCl₃, (1) (forme A), dans l'alcool (2) (mélange de forme A et de carbinol), dans CO₂Na, (3) (mélange de forme B et d'hydroxybenzophénone), dans NaOH à 50/0 (4) (sel d'hydroxybenzophénone), la dissolution ayant été faite à chaud.

L'ensemble des transformations que subit la benzaurine (et son éther) peut être représenté par le schéma suivant :



Étant donné la facilité avec laquelle la benzaurine se métamorphose, j'ai jugé nécessaire de rechercher si la substance obtenue est bien la même quelle que soit la méthode de préparation utilisée. A cet effet, j'ai étudié l'absorption de quatre échantillons de benzaurine. Deux d'entre eux (*a* et *b*) ont été préparés respectivement selon Dübner et Baeyer (d'après Dübner et Baeyer ces corps sont des carbinols). Les deux autres échantillons (*a'* et *b'*) furent obtenus en chauffant *a* et *b* à 120° (ce qui d'après R. Meyer donne la forme quinone).

J'ai constaté que, dans des conditions identiques de milieu et de dilution, a et b ont les mêmes absorptions et, par suite, la même constitution.

Il restait ensuite à déterminer quelles modifications d'absorption, et par suite de structure, se produisent quand on passe du composé non chauffé au produit anhydre. Cette étude a été faite sur les échantillons *a* et *a'*. Les résultats obtenus peuvent être ainsi résumés :

1° Dans CHCl₃, N/2.000, *a* et *a'* ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption qui correspond à un mélange des formes A et B' (fig. 2, courbes 1 et 2). Si l'on ajoute une trace de ClH à l'une et à l'autre de ces solutions, l'équilibre se déplace en faveur de B' (courbes 3 et 4) qui apparaît à l'état sensiblement pur. De même, en milieu alcalin ces deux échantillons ont les mêmes spectres.

2° Dans l'alcool absolu, les solutions fraîches de *a* et de *a'* contiennent d'après leurs spectres un mélange des formes A et carbinol (courbes 5 et 6). La solution de *a'* contient une plus forte proportion de A et son spectre possède une bande ($\nu_{\text{max}} = 870.10^{-11}$) qui n'apparaît dans aucun autre des spectres des solutions de benzaurine. Si l'on abandonne l'une et l'autre de ces solutions pendant quelques jours, les proportions de A diminuent et l'équilibre est déplacé : pour *a* en faveur de la forme B' dont la bande apparaît nettement ($\nu_{\text{max}} = 595.10^{-11}$), et pour *a'*, en faveur de la forme carbinol (courbes 7 et 8).

3° Dans l'alcool absolu légèrement chlorhydrique *a* et *a'* ont la même absorption qui correspond à celle d'un mélange de B' et de forme carbinol (fig. 3, courbes 1 et 2).

4° Enfin, dans l'alcool absolu contenant une trace de KOH, les solutions fraîchement préparées de *a* et de *a'* contiennent une forte proportion de B à côté d'un peu du sel de K de la forme carbinol.

En résumé. — Aucune différence notable ne se manifeste dans l'absorption des benzaurines obtenues par des méthodes différentes. Les échantillons de benzaurine non chauffée possèdent les mêmes possibilités de métamorphoses que les échantillons de benzaurine anhydre. La vitesse avec laquelle l'équilibre s'établit dans l'alcool neutre entre les formes présentes varient, toutes choses égales par ailleurs, suivant que l'échantillon a été ou non chauffé.

Il reste maintenant à indiquer quelles sont les conditions de solvants et de concentrations dans lesquelles chacune des formes desmotropes de la benzaurine apparaît à l'état aussi pur que possible.

Dans C₆H₆, le dioxane, l'éther anhydre, CH₂Cl₂ (N/50.000) (Fig. 1, courbe 1) la benzaurine n'existe que sous la forme A. Le maximum d'absorption de la bande principale de cette forme varie de façon importante suivant le solvant comme c'est généralement le cas pour les cétones (voir tableau I).

La forme B n'apparaît, dans le cas de la benzaurine, qu'en milieu alcalin et se trouve toujours mélangée au sel alcalin du carbinol et aux produits de coupure de ce dernier. Le spectre de B (voir fig. 3) est formé de trois bandes principales dont on trouvera la position des maxima dans le tableau I.

Enfin la forme B est présente à l'état pur dans CHCl₃ légèrement chlorhydrique (fig. 2, courbes 3 et 4). Son spectre présente une certaine analogie avec celui de B en ce qui regarde la forme des bandes situées dans le visible. La différence d'absorption devient plus profonde dans l'U.-V. moyen (voir fig. 3).

Ether méthylique de la benzaurine. — Ce composé, qui ne semble pas encore avoir été décrit, se présente sous la forme de cristaux rouge orangé fondant et cristallisant très mal. Il a été obtenu en chauffant à 130° pendant quelques heures le 4-méthoxy-4'-hydroxytriphenylcarbinol, préparé lui-même en condensant le bromure de phénylmagnésium avec la 4-méthoxy-4'-hydroxybenzophénone. Malgré tous les essais faits en vue de le purifier par l'intermédiaire de son dérivé bisulfite (qui s'obtient aisément à l'état cristallisé), il n'a pas été possible de l'isoler à l'état pur par suite de la facilité avec laquelle le carbinol se dissocie en donnant une oxybenzophénone. Cette dissociation est semblable à celle que subit le carbinol correspondant à la benzaurine, mais elle se fait encore plus aisément. C'est ainsi

TABLEAU I.

Benzaurine.

Solvants	Norma lité.	Forme	6000 500	5000 600	4285 700	3750 800	3333 900	3000 1000	2730 1100	λ $\mu 10^{-12}$
Ether	N 10.000	A								
Dioxane	N 2.000	A								
Benzène	N 10.000	A								
Alcool	N 2.000	A								
Chloroforme	N 10.000	A								
HCl Chloro	N 50.000	B'								
HCl Alcool	N 2.300	B'								
KOH Alcool	N 2.000	B								
Cristaux										
<i>Ether oxyde méthylique.</i>										
Ether	N 10.000	A								
Benzène	N 20.000	A								
Chloroforme	N 2.000	A								
Alcool	N 2.000	C								
			500 6000	600 5000	700 4285	800 3750	900 3333	1000 3000	1100 2730	λ $\mu 10^{-12}$

TABLEAU II.

Tétrabromobenzaurine.

Solvants	Norma lité.	Forme	6000 500	5000 600	4285 700	3750 800	3333 900	3000 1000	2730 1100	λ $\mu 10^{-12}$
Chloroforme	N 10.000	A								
Ether	N 10.000	A								
Alcool	N 20.000	B								
NaOH	N 10.000	B								
Cristaux										
<i>Ether-oxyde éthylique.</i>										
Dioxane	N 10.000	A								
Benzène	N 20.000	A								
Alcool	N 20.000	A								
Chloroforme	N 10.000	A								
Cristaux										
			500 6000	600 5000	700 4285	800 3750	900 3333	1000 3000	1100 2730	λ $\mu 10^{-12}$

que si l'on compare l'absorption de deux échantillons d'éther l'un obtenu en chauffant le carbinol à 130°, l'autre par chauffage à 170°, on constate une diminution des coefficients d'absorption de la bande principale de l'éther de la benzaurine ce qui correspond à une disparition partielle de cette substance (fig. 4, courbes 2 et 3). Par contre, la bande d'une hydroxybenzophénone dont on pouvait à peine soupçonner la présence dans le premier échantillon, devient très apparente dans le second. C'est encore ainsi que, si l'on chauffe doucement la méthylbenzaurine dans l'alcool, la solution se décolore, le spectre de cette substance disparaît et se trouve remplacé par celui d'une hydroxybenzophénone (courbe 4). Dans NaOH à 50/0 il suffit de chauffer légèrement la méthylbenzaurine pour qu'elle se scinde intégralement en 4-méthoxy-4'-hydroxybenzophénone ou en 4'-hydroxybenzophénone (voir fig. 4, courbe 5). La courbe 6 est celle de la 4-méthoxy-4'-hydroxybenzophénone en solution alcaline.

En résumé. — La transformation du 4,4'-dihydroxytriphenylcarbinol en son mono éther oxyde a pour conséquence de rendre la molécule moins stable. L'éther oxyde de la benzaurine se trouve dans les solvants anhydres sous la forme A. En présence d'alcool ou de soude aqueuse, ce corps se transforme en carbinol, lequel se scinde en hydroxybenzophénone.

Spectres des formes desmotropes de la tétrabromobenzaurine et de son éther.

Tétrabromobenzaurine. — Cette substance, préparée selon Meyer et Gerloff, se présente sous la forme de cristaux jaune rouge n'ayant pas de point de fusion défini. L'introduction de brome dans la molécule de benzaurine a pour effet d'augmenter la stabilité de la molécule vis-à-vis de l'eau, de l'alcool et des alcalis et de la diminuer vis-à-vis des acides. De plus, la tétrabromobenzaurine est peu soluble.

Dans l'alcool neutre, de N/10^e à N/5.10^e et dans les alcalis, les solutions de ce corps sont bleues et ont les mêmes spectres (fig. 5, courbe 1 et 2). La salification n'est donc accompagnée d'aucune modification d'absorption appréciable. Ce spectre correspond à la forme B.

Avec l'éther et le chloroforme, ce composé donne des solutions jaunes qui, d'après leurs spectres, ne contiennent que la forme A (courbes 3 et 4). Si à la solution alcoolique neutre, on ajoute des traces de ClH de bleue cette solution devient jaune d'or puis se décolore en quelques minutes et son spectre correspond alors à la forme carbinol (courbe 5).

Comme pour tous les dérivés bromés étudiés dans les séries (II) et (III) (recherches inédites) il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de B'. Il se peut que, dans certaines solutions, cette forme se trouve présente en petite quantité, mais comme les trois desmotropes colorées des benzaurines absorbent dans des régions très voisines, il faut qu'ils existent en quantités notables dans le mélange pour que l'on puisse les déceler. Par ailleurs, si l'on acidifie les solutions alcooliques ou chloroformiques de tétrabromobenzaurine, ce qui dans le cas des dérivés non bromés déplace généralement l'équilibre en faveur de B', c'est la forme carbinol qui apparaît (voir sur le tableau II les positions des maxima d'absorption de quelques solutions de la tétrabromobenzaurine).

Le spectre de diffusion de ce corps possède deux bandes dont les positions sont très voisines de celles qu'occupent les bandes de la variété B' de la benzaurine. Toutefois, une réserve s'impose quand aux conclusions que l'on peut tirer de ces mesures, en ce qui concerne la structure de ce composé à l'état cristallin, puisque la forme B' n'a pu être étudiée en solution.

Éther éthylique de la tétrabromobenzaurine. — Cet éther, qui ne semble pas avoir été signalé, cristallise dans le benzène en beaux cristaux jaunes fondant à 249°. Il a été préparé en traitant le sel d'Ag de la tétrabromobenzaurine par CH₃-CH₂-I. Le dosage de Br a donné les résultats suivants : Subs. = 0,4000 g, Ag. Br = 0,3636 g; trouvé Br 0/0 51,57; calculé pour C₁₁H₁₁O₂Br₄ = 51,77.

Avec C₂H₅, CHCl₃, ce composé donne des solutions jaunes qui ne contiennent pratiquement que la forme A (voir sur le tableau II comment se déplace le maximum de la bande d'absorption de cette forme suivant le solvant). La fig. 6 contient les courbes d'absorption de ce composé dans C₂H₅ et dans CHCl₃.

Si l'on acidifie par ClH la solution chloroformique de ce corps, l'équilibre se déplace en faveur du carbinol et le spectre de la solution ainsi obtenue correspond à celui d'un mélange de carbinol et de A. Par addition d'alcalis, la solution alcoolique de cet éther se décolore et, d'après son absorption, ne contient plus que le sel alcalin du carbinol (fig. 6, courbe 3).

Son spectre de diffusion, possède trois bandes principales. Les maxima de deux d'entre elles occupent des positions très voisines de celles qu'occupent les bandes des solutions de A (tableau II). La troisième bande n'appartient à aucune des formes desmotropes présentes dans les solutions de tétrabromobenzaurine.

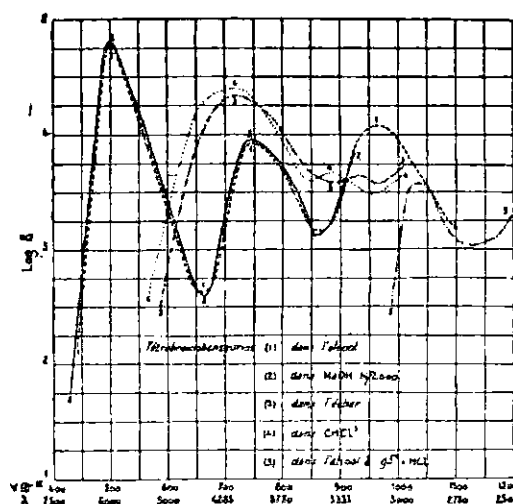


FIG. 5.

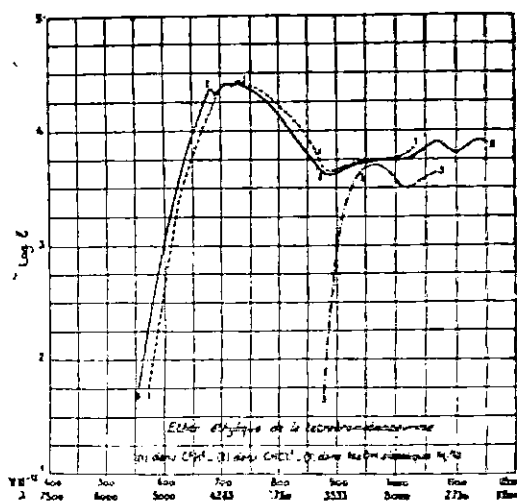


FIG. 6.

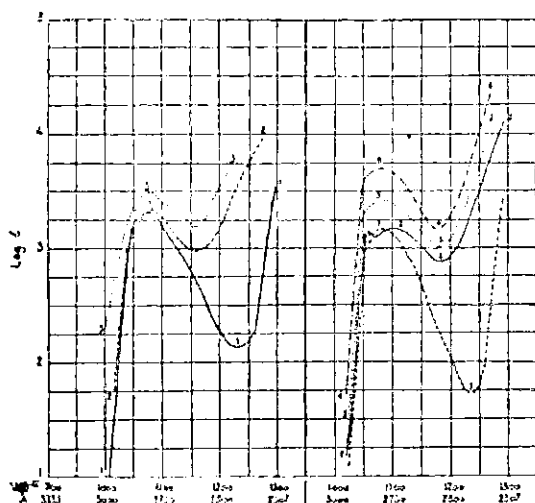


FIG. 7.

FIG. 8.

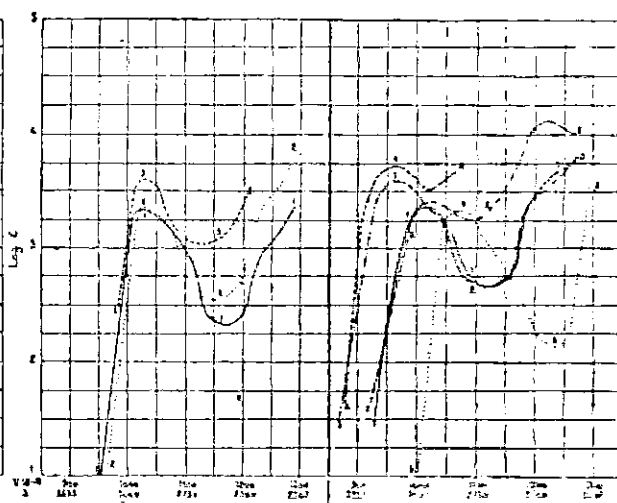


FIG. 9.

FIG. 10.

Solutions alcooliques :

- (1) Paracrésol.
- (2) 4-Hydroxytriphenylcarbinol.
- (3) 4,4-Dihydroxytriphenylcarbinol.

- (1) Para méthoxy-toluène.
- (2) *p*-Méthoxyanisyltriphenylcarbinol.
- (3) Di-*p*-méthoxytriphenylcarbinol.
- (4) Tri-*p*-méthoxytriphenylcarbinol.

Solutions alcooliques :

- (1) 3,5-Dibromopara-crésol.
- (2) 3,5-Dibromotriphenylcarbinol.
- (3) 3,5,3,5-Tétrabromotriphenylcarbinol.

Solutions NaOH à 50/0 :

- (1) Paracrésol.
- (2) 4-Hydroxytriphenylcarbinol.
- (3) 3,5-Dibromopara-crésol.
- (4) 3,5,3,5-Tétrabromo-4-éthoxy-4-hydroxytriphenylcarbinol.
- (5) Paracrésol dans l'alcool.

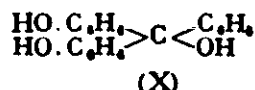
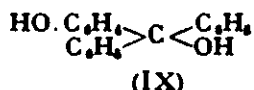
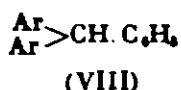
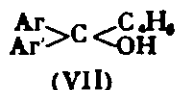
INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DES BENZAURINES.

Les recherches qui viennent d'être exposées permettent de connaître l'influence qu'exerce, sur l'absorption d'une forme donnée, la présence de substituants sur les noyaux aromatiques et de montrer que cette influence est sensiblement la même dans des conditions identiques de solvants et de concentrations, pour les corps qui n'absorbent que dans l'ultra-violet et pour ceux qui sont colorés dans le visible.

Il en résulte que, pour cette série, les règles établies concernant les relations entre la structure et l'absorption ultra-violettes des corps organiques sont valables en ce qui regarde leurs spectres visibles. Cette extension présente une grande importance pour la connaissance de la structure des colorants.

Forme carbinol.

Dans ces combinaisons, les noyaux aromatiques se trouvent liés par un carbone méthanique. De ce fait leur influence mutuelle est assez faible en sorte que, dans la région des plus grandes longueurs d'onde, le spectre de (VII) doit être très voisin de celui de (VIII) (la présence de la fonction alcool ne provoquant par sa présence qu'un faible effet hypsochrome) et tout à fait semblable au spectre d'un mélange équimoléculaire des corps $C_6H_5CH_2$, $Ar \cdot CH_2$, $Ar' \cdot CH_2$.



Comme par ailleurs le spectre d'absorption du toluène est déplacé vers les petites longueurs d'onde par rapport à ceux des phénols et que l'intensité de son absorption est faible, il était à prévoir que les corps (IX) et (X) auraient sensiblement la même absorption que le paracrésol, pour ce qui regarde la forme et la position des bandes les plus proches du rouge. L'intensité d'absorption étant seulement un peu plus élevée pour (X) qui possède deux groupes phénoliques. C'est bien ce que l'expérience vérifie comme on peut le voir sur la figure 7 qui contient les courbes d'absorption de ces substances.

Influence de l'éthérification de la fonction phénol. — Exactement comme dans le cas des phénols simples, la transformation d'une fonction phénol en éther oxyde ne provoque, dans la série du triphénylcarbinol, qu'un léger effet hypsochrome sans que la forme des bandes se trouve modifiée de façon notable (voir fig. 8).

Influence de la présence de brome. — De même encore, comme dans le cas des phénols simples, l'introduction de deux atomes de brome en ortho vis-à-vis de l'hydroxyle phénolique, provoque un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et une légère augmentation de l'intensité d'absorption sans que la forme des bandes subisse un changement important, ainsi que l'on peut le voir sur la figure 9.

Influence de la salification. — Ici encore la différence d'absorption entre les solutions neutres des corps (IX) et (X) et leurs solutions alcalines est tout à fait semblable à celle que l'on constate entre les solutions neutres et les solutions alcalines du paracrésol compte tenu, ici encore, de la présence des substituants sur les noyaux aromatiques (voir fig. 10).

Formes desmotropes colorées.

Chacun des noyaux aromatiques présents dans les carbinols qui viennent d'être étudiés fonctionne, ainsi qu'on vient de le voir, comme un chromophore qui, du point de vue spectral, garde en grande partie son individualité vis-à-vis du reste de la molécule.

Par contre, dans la fuchsone dont dérivent la benzaurine et ses produits de substitution, tous les chromophores sont liés directement. Les deux radicaux C_6H_5 sont en effet liés au noyau quinonique. De ce fait tous les chromophores présents s'influencent mutuellement et la molécule de fuchsone peut être considérée comme un chromophore unique. Il s'ensuit que, dans le spectre de la fuchsone, on ne retrouve aucune des bandes qui caractérisent les spectres « limites » des radicaux aromatiques présents dans la molécule. Il n'est donc pas possible de prévoir l'influence exercée par l'introduction de substituants sur les diverses formes desmotropes colorées de la benzaurine en considérant seulement le noyau sur lequel a lieu la substitution comme cela a été fait dans le cas des carbinols.

Influence des hydroxyles phénoliques. — L'introduction d'un groupe OH en para vis-à-vis du carbone central dans la fuchsone, conduit à la benzaurine qui, sous sa forme A, possède une absorption semblable à celle de la fuchsone (voir fig. 1). La variation d'absorption qui accompagne cette substitution consiste, comme lorsque l'on passe du toluène au paracrésol, en un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation de l'intensité d'absorption, sans que l'allure générale du spectre se trouve modifiée de façon notable.

De même l'éthérification de la fonction phénol de la forme A de la benzaurine et de la tétrabromobenzaurine provoque un effet hypsochrome tout à fait semblable à celui qui se produit quand on éthérifie un phénol simple, sans que ici encore la forme des bandes soit profondément modifiée (comparer les courbes de ces substances dans les diverses figures).

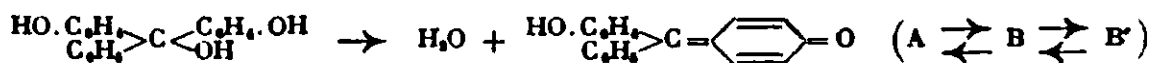
Enfin, l'introduction de brome sur la benzaurine provoque comme dans le cas des carbinols, un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde et une élévation des coefficients d'absorption; la forme des bandes restant sensiblement la même, et cela quelle que soit la forme desmotrope considérée.

En résumé. — Il apparaît que, pour la série de la benzaurine (et, comme on le verra dans un prochain mémoire, pour toutes les phthaléines et phénolsulfone-phthaléines) l'introduction de substituants sur les noyaux aromatiques provoque des modifications d'absorption tout à fait semblables quelle que soit la région (ultra-violet et visible) dans laquelle la molécule absorbe.

CONCLUSION.

Les recherches qui viennent d'être exposées concernant les relations entre la structure et l'absorption des corps de la série de la benzaurine permettent :

1° D'établir que ces substances sont susceptibles d'exister en milieu neutre sous trois formes desmotropes colorées dans le visible et, par fixation d'eau (ou d'alcool), sous une forme carbinolique incolore. En adoptant les formules organiciennes classiques l'équilibre entre ces diverses variétés de corps peut être représenté par le schéma :



2° De fixer, pour la plupart des produits étudiés, les conditions de solvants et de concentrations pour lesquelles chacune des formes tautomères apparaît à l'état sensiblement pur;

3° De mettre en évidence que la salification de ces composés ne produit aucun changement appréciable dans l'absorption d'une forme donnée et qu'une variation dans le pH du solvant a seulement pour effet de modifier l'équilibre des desmotropes présents.

4° De montrer comment le spectre d'absorption de chaque forme varie suivant le solvant utilisé.

5° De connaître le changement d'absorption des diverses formes de la benzaurine, corps le plus simple des colorants hydroxylés du triphénylméthane, quand on introduit certains substituants dans sa molécule.

6° De constater que les règles trouvées concernant l'influence de la substitution dans le cas des corps incolores dans le visible, peuvent être étendues aux substances qui ont une couleur visible.

Je tiens à remercier très affectueusement M^{me} Grumez, M^{me} Guilmart et M. M. Martynoff, pour l'aide qu'ils m'ont apportée avec tant de dévouement au cours de ces recherches.

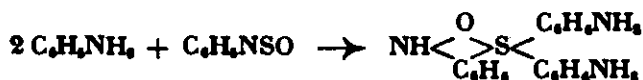
(1) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 3, 865. — (2) O. DÖBNER, *Ber.*, 1879, 12, 1462. — (3) O. DÖBNER, *Lieb. Ann.*, 1888, 217, 223. — (4) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1913, 46, 70. — (5) R. MEYER et W. GERLOFF, *Ber.*, 1923, 56, 98. — (6) W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS et S. A. MC NULTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2767; W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. MC NULTY et C. V. SHAPIRO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1545; W. R. ORNDORFF et S. A. MC NULTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1588. — (7) M. GOMBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1913, 35, 1035; L. C. ANDERSON et M. GOMBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 203. — (8) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 3, 882. — (9) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Ac. des Sc.*, 1933, 208, 1094. — (10) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Ac. des Sc.*, 1941, 218, 67.

**N° 121. — Combinaison de la thionylaniline avec les aldéhydes et les cétones ;
par M. G. SCHUSTER (2.7.42).**

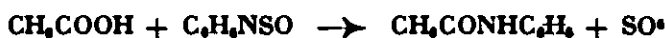
Préparation et propriétés de quelques dérivés de condensation de la thionylaniline avec divers aldéhydes et cétones.

La thionylaniline (C_6H_5NSO) peut réagir sur un très grand nombre de fonctions organiques. Elle fournit :

1° Avec la fonction amine des composés analogues à la pararosaniline (Michaelis) (1)



2° Avec la fonction acide les anilides correspondantes (Carré et Libermann) (2) :



3° Avec la fonction hydrazine des thionylhydrazines susceptibles d'être utilisées en vue de la caractérisation des aldéhydes et des cétones (Michaelis) (3) :

Au cours de recherches bibliographiques nous avons relevé une réaction de la thionylaniline intéressant son action sur l'aldéhyde benzolique. En 1890, Michaelis décrit un composé cristallin qu'il a obtenu directement en faisant réagir la thionylaniline sur la benzaldéhyde ; toutefois, il ne se prononce pas pour une formule : du dérivé obtenu.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de ce composé et de voir si la réaction signalée par Michaelis n'était pas susceptible d'être appliquée de façon générale à la caractérisation des aldéhydes et des cétones.

Nous rappelons pour mémoire que la thionylaniline se prépare facilement par action du chlorure de thionyle sur le chlorhydrate d'aniline. La thionylaniline est un liquide jaune pâle, de densité 1,236 à 15°, distillant à 85° sous 20 mm et à 198°-200° sous 200 mm. (Michaelis et Herz) (4) :

1° Action de la thionylaniline sur les aldéhydes. — Lorsque l'on fait réagir la thionylaniline sur les aldéhydes la réaction s'effectue de façon assez brutale ; il importe de refroidir vivement le ballon où s'effectue la réaction et d'éviter un excès soit d'aldéhyde, soit de thionylaniline, les corps réagissant dans la proportion d'une molécule de thionylaniline pour une molécule d'aldéhyde.

La présence d'un excès de l'un ou de l'autre composant facilite la formation de matières colorantes résineuses difficiles à éliminer. La grande solubilité des substances résineuses dans l'alcool à 95 0/0 et celle beaucoup plus faible des composés recherchés nous a conduit à utiliser pour leur purification la méthode de cristallisation fractionnée.

Les rendements sont de 70 à 80 0/0 environ avec les aldéhydes cycliques, ils sont beaucoup moins satisfaisants avec les aldéhydes acycliques.

Propriétés générales.

Les composés obtenus sont bien cristallisés et présentent un point de fusion net.

Ils sont en général solubles à chaud dans l'alcool méthylique ; l'alcool éthylique et l'acétone se cristallisent par refroidissement. Ils sont peu solubles dans le benzène, l'éther et insolubles dans l'éther de pétrole et dans l'eau.

Ils sont sans action sur le réactif de Nestler.

Ils sont hydrolysés par les acides forts dilués en régénérant l'aldéhyde. Cette propriété a pu être utilisée en vue de leur dosage par la solution alcaline d'iodo mercurate de potassium.

Ils sont décomposés à l'ébullition par une solution aqueuse diluée à 1 0/0 de carbonate de sodium et fournissent avec l'aldéhyde benzolique, l'aldéhyde anisique et l'aldéhyde pipéronylique, la benzélidène-aniline, l'anisylidène aniline et la piperonylidène-aniline.

Ces composés se comportent donc comme des combinaisons bisulfittiques mais ont sur celles-ci l'avantage de présenter dans la plupart des cas un point de fusion net.

Les composés suivants ont été préparés. Combinaisons dérivant de :

(1) *Liebigs Ann.*, 1898, 874, 212. — (2) *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 194, 2218. — (3) *Deuts. chem. Gesell.*, 1891, 84, 745 et 764. — (4) *Deuts. chem. Gesell.*, 1890, 28, 3480.

l'aldéhyde benzolque.....	PF se décompose sans fondre à partir de 130°.
— anisique.....	F = 142°
— pipéronylique.....	F = 118°
— acétique.....	F = 64°
— isovalérianique.....	F = 93°

2° *Action de la thionylaniline sur les cétones.* — La thionylaniline réagit sur les cétones de la même façon que sur les aldéhydes; toutefois les rendements sont moins satisfaisants.

Propriétés générales.

Les dérivés de condensation obtenus soumis à l'action des acides dilués régénèrent les cétones, de la même façon que les combinaisons aldéhydiques régénèrent l'aldéhyde. Une différence se manifeste lorsque les dérivés cétoniques sont soumis à l'action des alcalis (carbonate de sodium, carbonate de potassium à 1 0/0, soude diluée) alors que les composés aldéhydiques donnent naissance à la benzylidène aniline, la piperonylidénaniline et, suivant l'aldéhyde considéré on observe avec les cétones la formation de matières résineuses colorées.

Les composés suivants ont été obtenus. Combinaisons avec :

Acétone.....	PF se décompose sans fondre vers 180°.
Butanedione.....	F = 94°
Butyroïne.....	F = 104°
Acétophénone.....	F = 116°
Diphénylcétone...	F = 112°
Camphre.....	F = 242°

Conclusions.

1° Les aldéhydes acycliques, de même que les cétones, fournissent, avec la thionylaniline, des dérivés analogues à ceux obtenus avec les aldéhydes aromatiques; toutefois, on peut noter que le rendement est nettement inférieur à celui observé avec les composés arylés;

2° Les composés obtenus se comportent comme des dérivés bisulfittiques.

(Laboratoire d'analyses, 3, avenue de la République, Villejuif, Seine.)

N° 122. — Sur un extrait saponinique des feuilles de digitale. Propriétés et application au dosage du cholestérol; par M. Paul DE GRAEVE;

(13.7.42).

Au cours de recherches sur les résidus de fabrication de la Digitaline (Digitoxine, Digitoxoside), nous avons isolé un extrait saponinique de feuilles de Digitalis Purpurea.

Cet extrait, qui porte le nom de « Natigine » (1), cristallise de l'alcool dilué, en aiguilles blanches se décomposant vers 280°, $\alpha_D = -57^\circ$ (pyridine, $c = 2,5$); cette préparation est insoluble dans l'eau, le chloroforme, peu soluble dans les solvants organiques usuels, soluble dans l'alcool dilué chaud.

100 parties d'alcool absolu	dissolvent	0,1 partie à 19°
100 — — — à 95°	—	0,2 — 21°
100 — — — à 80°	—	0,3 — 18°
100 — — — méthylique	—	0,3 — 15°
100 — — — à 95° bouillant	—	2 parties environ.

L'alcool à 80° bouillant est un bon dissolvant de la Natigine.

Il est difficile de classer la Natigine parmi les nombreuses préparations de saponines des feuilles, déjà décrites. La plus grande confusion règne dans ce domaine et ceci est dû à ce que les saponines isolées représentent des mélanges. Cependant, il semble que la Natigine se rapproche de la partie saponinique (2) de la digitine de Nativelle (3), de la gitine de Kraft (4), enfin de la saponine de Jacobs et Fleck (5).

*Hydrolyse.**a) Détermination quantitative de l'aglucone.*

Expérience : Une partie de Natigine est traitée à l'ébullition au reflux pendant 5 heures, par 30 parties d'alcool à 95° et 5 parties d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, ajouter un volume d'eau, neutraliser par la soude et extraire au chloroforme; la couche chloroformique est lavée à l'eau à plusieurs reprises; la solution chloroformique est évaporée et le résidu pesé; dans le calcul, nous avons tenu compte de la perte en eau, sous vide, à 110°, de la Natigine mise en expérience.

Cette hydrolyse conduit à l'isolement d'une partie agluconique avec un rendement de 40,5 à 41,8 0/0.

Il est remarquable que la gitonine donne 41,1 0/0 de gitogénine d'après la réaction :

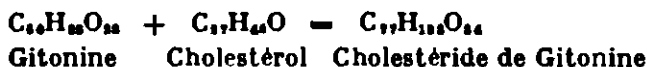


b) Recherches qualitatives : l'hydrolyse conduite dans les mêmes conditions que ci-dessus donne par refroidissement lent des cristaux petits et fins ($F = 271^\circ - 272^\circ$) qui, par recristallisation, ont un point de fusion de 273° , seuls ou mélangés à de la gitogénine. Il s'agit donc bien de gitogénine.

Si, avant refroidissement, on précipite par l'eau le milieu hydrolysé et essore le produit déposé après 24 heures, on obtient un précipité plus important et montrant une fusion pâteuse vers 225° . Si l'on applique à cette substance la méthode de séparation de Jacobs et Fleck (5), on arrive à l'isolement de la gitogénine ($\alpha_D = -65^\circ$; dérivé acétylé, $F = 245^\circ$), de la ligogénine ($F = 204^\circ - 205^\circ$) $\alpha_D = -50^\circ$ (pyridine $c = 1,25$), enfin, d'un mélange d'autres corps que nous n'avons pas séparés.

Au total la gitogénine représentait 60 à 70 0/0 du mélange agluconique de départ et la tigogénine environ 10 0/0.

Action du cholestérol. — Comme pour la digitonine (6), par action de la Natigine sur le cholestérol, on observe la formation immédiate d'un cholestéride insoluble. Les résultats pondéraux sont constants et il est encore remarquable ici que la Natigine se comporte comme la gitonine seule. En effet, dans la réaction :



on voit que l'application du coefficient 0,2688 permet de retrouver le poids de cholestérol engagé, à partir du poids de cholestéride obtenu. En pratique, ce coefficient est applicable à l'emploi de la Natigine.

¶ Dosage du cholestérol. — A 10 cm³ d'une solution alcoolique contenant au maximum 0,2 0/0 de cholestérol, ajouter, au voisinage de l'ébullition, 10 cm³ de solution alcoolique de Natigine à 1 0/0 à la même température. Le cholestéride se forme aussitôt; après agitation, abandonner au refroidissement spontané, et essorer sur filtre taré quand la température atteint 45° environ; rincer et laver à l'aide d'alcool à 95° froid; sécher à 100° et peser (p) dans un pèse-filtre. Le poids P du cholestérol est donné par la relation :

$$P = p \times 0,2688$$

Cholestéride pesé	Cholestérol par litre		Erreur 0/0
	trouvé	théorie	
0,0764 g	2,053 g	2,040 g	+ 0,6
0,07 5	2,0 3	2,040	+ 2,1
0,0770	2,069	2,040	+ 1,4
0,07 7	2,035	2,040	- 0,2
0,0382	1,026	1,020	+ 0,6
0,0386	1,037	1,020	+ 1,7

Pour le cas où il serait nécessaire d'effectuer le dosage à froid, opérer selon la méthode suivante :

Ajouter à 10 cm³ de solution alcoolique froide contenant au maximum 0,1 g de cholestérol par litre, 25 cm³ de solution récente, froide et limpide de Natigine à 0,2 0/0; essorer après 20 minutes, sécher et peser comme il a été dit.

Cholestéride pesé	Cholestérol par litre		Erreur 0/0
	trouvé	théorie	
0,6878 g	1,001 g	1,020 g	- 1,9
0,6881	1,024	1,020	+ 0,4
0,6875	1,008	1,020	- 1,2
0,6370	1,018	1,020	- 0,1
0,6188	0,402	0,51	- 8,6

Sensibilité de la réaction Naligine + cholestérol. — L'addition de 1 cm³ de solution alcoolique bouillante de Natigine à 1 0/0 à 10 cm³ de solution alcoolique froide de cholestérol provoque encore un précipité à la dilution de 2 pour 10.000. La réaction est plus lente (15 minutes) mais est encore positive pour une dilution de 2 pour 100.000.

(1) Nom déposé par le Laboratoire Nativelle, Paris. — (2) BOURCET et DUGUÉ, *Bull. Sc. Pharm.*, 1928, 86, 175. — (3) NATIVELLE, *Moniteur Scientifique*, 1874, 3^e série, 4, 827. — (4) KRAFT, *Arch. d. Pharm.*, 1912, 850, 118. — (5) JACOBS et FLECK, *S. biol. Chem.*, 1930, 88, 545. — (6) WINDAUS, *Z. physiol. Chem.*, 1910, 85, 113.

Service de Recherches du Laboratoire Nativelle.

ERRATA

M. H. MURAOUR, Mémoire N° 48. *Note sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales en fonction de la pression et de la température des gaz émis.* *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 511-516.

p. 512, la fin du résumé, depuis la 6^e ligne jusqu'à la quatorzième doit être reportée en tête du tableau de la p. 514.

p. 513, 2^e ligne, au lieu de : $V = KP$, lire : $V = KP^*$.

p. 514, dernière colonne du tableau, avant-dernière ligne, au lieu de 10 2, lire : 1062.

M. P. RUMPP, Mémoire N° 71. *Recherches sur des composés organométalliques III.* *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 601-607.

p. 666, 30^e ligne, au lieu de : éthylxanthogéno-2-dodécanolque-1, lire : éthylxanthogéno-2-dodécanolque-1.

Recherches sur des sels d'alcoylmercures. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 692.

9^e ligne, au lieu de : menthiolate, lire : merthiolate.

12^e ligne, au lieu de : organimercuriques, lire : organomercuriques.

17^e ligne, au lieu de : tri-alcoylétrines, lire : tré-alcoylétalns.

ADDENDUM

M. H. MURAOUR, Mémoire N° 48. *Note sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales en fonction de la pression et de la température des gaz émis.* *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 8, 511-516.

Les expériences qui font l'objet de cette Note ont été exécutées avec des poudres étirées sous forme de lames ou de tubes brûlant pratiquement à surface d'émission constante.

Cette précision est importante car, d'après nos dernières expériences, l'apport par conductibilité ne paraît pas indépendant de la forme géométrique des brins.

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

A

- Amal (H.).** *Voy.* Duquéniois (P.), 721.
Amiel (J.). Nouvelle théorie cinétique de l'autoxydation de certains carbures éthyléniques, 598.
Anglade (M.). Synth. tyramine à partir de *b* anisol, 702.
Anglade-Thévenet (M^{me} S.). *Voy.* Boutaric (A.), 154, 438, 782.
Aubry (J.). Cobalt Raney, 882.
Aumeras (M.) et Marchand (D.). Rech. constitut. mél. liquides : I-IK en sol. hydro-alcooliques concentrées, 202.
Auméras (M.) et Soued (I.). Essais d'anal. chromatographique des complexes minéraux. Séparat. des isomères *cis* et *trans* du chlorure de cobalt. III-dichloro-tétramine, 203.

B

- Backès (M.).** Rech. sur les adols. Aldolisation par les chlorures d'ac. et polymérisat. des aldols 60. — Rech. sur les aldols. Et. spectroscopique de l'éthanol. struct. de cet aldol, 274.
Badoche (M.). Chaleurs de combustion de dér. nitrés phénoliques, 86. — Photolyse et photooxydat. de l'iodo-9-triphényl-10.11.12-naphtacène-C₁₂H₁₁, 393.
Bailly (M.-C.). Rech. sr la transposit. et l'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol. Transposit. des β et α-glycérophosphates, 314. — Hydrolyse des β- et α-glycérophosphates, 340. — Transposit. et hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol. Hydrolyse et transposit. des β- et α-glycérophosphates, 405. — Transposit. hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol. Essai d'interprétation des phénomènes, 421.
Bailly (O.). Rapport sur comptes de l'exercice 1941 présenté par la commission des finances, 707.
Barbin (B.). *Voy.* Travers (A.), 607.
Baudart (P.). Ac. gras polyéthyléniques de l'huile de foie « *Carcharodon Carcharias* », 733. — Ac. gras poliéthyléniques et huile de foie de « *Carcharodon*

- Carcharias* ». Séparation constitut. ac. arachidonique C₂₀H₃₈O₂, 919.
Bauer. Liaison hydrogène et constitut. de l'eau liquide, 770.
Belley et Marszak. Prép. ac. gras halogénés. Applicat. aux diacides de la série grasse, 234.
Benezech (C.). *Voy* Cristol 236.
Berlande (A.). Sur un cyclohexénylcyclohexène ou bicyclohexényle, 641. — Rech. série Δ, cyclohexénique. Mobilité (del'halogènes dshaléno-3 cyclohexènes-1. Prép. synth. de carbures Δ, cyclohexéniques et d'un bicyclohexényle, 644.
Bert (L.). Nouvelle méth. général de prép. synth. des coumarines, 597.
Bertrand (D.). Dosage du vanadium chez les végétaux, 48. — Dosage du vanadium chez les végétaux. Rech. spectrographiques, 121. — Diffusion du vanadium ds la terre arable, 133.
Bezier (D.). Dos. ac. au moyen du thiosulfate, 667. — Dos. ac au moyen de l'iodate, 669.
Biquard (D.) et Grammaticakis (P.). Et. phénylhydrazides de qq. diacides. Phénylhydrazides de l'ac. phtalique, 675.
Blanc (P.). *Voy.* Brustier (V.), 357.
Bohr (N.). Sixième rapport commission des atomes de l'union internationale de chimie, 872.
Bohr (N.). Hahn (O.), Harkins (W.-D.), Joliot (F.), Mulliken (R. S.) et Oliphant (M.-L.). Sixième rapport de la commission des atomes de l'union internationale de chimie, 872.
Boll. *Voy.* Mousseron (M.), 259.
Bolle (J.). Act. des arsénates alcalins sur les ac. halogénés. Ac. *di*-et *tri*-chloracétiques, 235.
Bouilloux (G.). Et. charbons naturels. Essais fractionnement d'une houille, 779.
Bourgeois. Dibromure de pentaérythrite, 234.
Boutaric (A.). Anglade-Thévenet (M^{me} S.). Format. et évolut. de suspensions de qq. résines en présence de diverses additions salines 154. — Rech. spectrophotométriques sur l'iodure d'amidon, 438. — Fixat. I par cellulose, 782.
Boutaric (A.) et Fabry (S.). Et. adsorpt. I sur cellulose par méth. d'ascens. capillaire, 835.
Boutros. *Voy.* Cordier (P.), 218.
Brusset. Chimie des lignites, 694,

Brustier (V.) et Blanc (P.). Remarques sur l'act. de l'ion S_2O_3 sur les sels ferriques, 357.

Buu-Hoï. Ac. chloro-opianique et dér., 351.

Buu-Hoï et Cagniant (P.). Nouv. synth. du phticol et une classe nouvelle de phénanthrène-quionnes, 55. — Synth. de nouveaux ac. chaulmo ogriques α -substitués, 99. — Nouvelles synth. de chaulmoogroïdes, 355. — Un nouveau procédé commode pr préparer ac. α -naphtoïque, 721. — Nouveaux exp. réact. sensibles à l'empêchement dit α stérique », 727. — Nouveaux exp. réact. sujettes à l'empêchement dit stérique, 877. — Méth. générales synth. hydrocarbures acénaphténiqes 877. — Clivage et migrat. radicaux tertiobutyles au cours réact. chimiques. Struct. tertiobutyltoluènes, 887. — Clivage migrat. radicaux tertiobutyle au cours réact. chim. Du 1.3-di-méthyl-5-tertiobutyl-benzène et dér., 889.

Buu-Hoï. Voy. Cagniant (P.), 119, 196.

Buu-Hoï. Voy. Mentzer (C.), 813,

Byé (J.). Et. potentiométrique du déplacement de l'ac. molybdique par HCl , 360. — Et. cryoscopique du déplacement de l'ac. molybdique par SO_3H , 517. — Identité de divers ac. molybdiques en sol. colloïdale, 626.

C P. 17/60

Cabannes (J.). Voy. Canals (E.), 237.

Cagniant (P.). Synth. α -hydrindones subs. à partir P. crésol et thymol, 884.

Cagniant (P.) et Buu Hoï, Sr la p -terbutyl- α -hydrindone, 119. — Et. des tensions ds les cycles hydroaromatiques, 196. — Odeur et constitut. ds série α -tétralones substit., 841.

Cagniant (P.). Voy. Buu-Hoï, 889, 887, 877, 355, 727, 721, 99, 55.

Cagniant (P.). Voy. Mentzer (C.), 813.

Calas (R.). Sp. Raman de la camphorone, pulégénone et leurs prod. d'hydrogénat., 241. — Homologue de l'éphédrine ds la série du tétrahydronaphthalène, 261.

Calas (R.). Voy. Cauquil (G.), 242, 252.

Canals (E.). Mousseron (M.) et Cabannes (J.). Sp. Raman et moments dipolaires de qq. esters méthylque, éthylique et propylique, des ac. cyclopentane et cyclohexane carboxyliques, 237.

Canals (M.-E.) et Peyrot (P.). Lumière diffusée par milieux troubles, 759.

Carrière (E.). Dosage rapide des mélanges sulfonitriques concentrés, 231. — Obtent. d'une graisse depe au émulsionnable et d'huile de pépins de raisins émulsionnable, 245. — Dos. des mélanges sulfonitriques au moyen du chlorydrate de benzidine, 246. — Obt. formyladipate d'éthyle 254. — Dos. traces NO_2H ds SO_3H , 626.

Carrière (E.) et Faure (P.). Hydrolyse Cl_2Al et $(\text{SO}_3)_2\text{Al}$, 809.

Carrière (E.) et Guiter (H.). Précipitat. et dosage de molybdates ss forme de molybdate mereureux, 246.

Carrière (E.) et Tribot. Appareil de dessicat. rapide du coton poudre et coton poudre non stabilisé, à basse température, 229.

Carrière (E.) et Viéles (P.). Tanin de la peau de châtaigne et saccharificat. de la farine de châtaigne, 223.

Castel (P.). Phosphates acides de thorium. Prép. de l'orthoarséniate neutre de thorium, 221. — Pyro et métaarséniate de thorium, 222.

Cattelain (E.). Dér. ac. oxo-1-anisyl-2- n -butyrique ou ac. (p -méthoxyphényl) méthylpyruvique, 907.

Cauquil (G.). β -Chlorodécalkines stéréoisomères, 243. — Obtent. l -cyclohexanoyl-méthyl-aminoéthane, 762.

Cauquil (G.) et Calas (R.). Sp. Raman d'esters en série cyclanique, 242. — Obtent. et bromurat. de l'éthyl- α -naphthylcétone, 252.

Cauquil (G.). Guizard (R.) et Calas (R.). Obtent. des 3-méthylcyclohexylamines *cis* et *trans* 252.

Cauquil (G.) et Tourelle (M.). Oxydat. par l'anh. sélénieux de la 3-méthylcyclohexane, 252.

Cauquil (G.) et Tratsas (G.). Acides β -pseudobutylcinnamiques, 244. — Synth. ac. β -pseudobutylhydro-cinnamique. Prép. séparat. de quatre décalols stéréoisomères, 263.

Chambon. Nouvelle méthode gazométrique de dosage de K, 201.

Champetier (G.). Rapport sur l'activité Société Chimique de France durant l'année 1941, 710.

Champetier (G.) et Foëx (M.). Estérificat. cellulose par ac. et anh. d'ac. en vapeurs, 711.

Chaudron (G.) et Moreau (L.). Diffusion de l'hydrogène ds les métaux à la température ordinaire, 53.

Chrétien (A.) et Kjell Nielsen. Oxydat. du sulfure de magnésium par CO_2 , 217.

Clément (L.) et Rivière (C.). Et. sr l'acétylat. des celluloses, 494.

Clérin (J.). Voy. Jolibois (P.), 695.

Colonge. Prép. diéthyléthylène asym. 705. — Prép. éthyl-2-butène-1, 730.

Colonge (J.) et Dumont. Prép. cétones diéthyléniques, 880.

Cordier (P.) et Boutros. Dos. volumétrique du Bi, 218.

Cordier (P.) et Moreau (J.). Condensat. ac. phénylglyoxylique avec cyanure de benzyle, 608.

Cornubert (R.) et Morelle (R.). α,α' -Polybenzylcyclanones et α,α' -tétrahydrobenzylcyclohexanone, 882.

Courtois (J.). Act. de l'ac. periodique sur l'ac. hexosediphosphorique, 53. — Act. de l'ac. periodique sr l'ac. hexosediphosphorique, 136.

Courtois (J.-L.). Voy. Dœuvre, 770.

Courtois (J.). Voy. Fleury (P.), 570.

Courtot et Kosertchouk. Et. synth. sulfinones d'hydrocarbures polynucéaires, 882.

Courtot et Moreaux. Rech. ds série du fluorène, 881.

Courtot et Tchelitcheff. 2-Méthylbenzthiazol. Hydrogènes mobiles nouveaux, 881.

Cristol (P.) et Benezech (C.). Répartition du chlore entre les globules rouges et plasma après remplacement de la moitié du plasma par des sol. de ClNa de concentrat. iso ou hypertonique, 236.

D

Dangoumau (A.). Réact. colorée de la farine de banane, 58. — Activ. amyloлитique de certaines farines, ses conséquences en boulangerie, 98.

De Graeve (P.). Extrait saponinique feuilles de digitales. Prop. applicat. au dos. cholestérol, 938.

Délépine (M.) et Badoche (M.). Saponificat. des amides, 691.

Délépine (M.) et Sosa. Dédoublément di-*p*-méthoxy-phényl-1-butanol-3 en ses composants optiquement actifs. Identific. stéréo-isomère lévogyre avec le méthylbétuligénol, 694. — Dédoublément du *dl-p*-méthoxyphényl-1-butanol-3 en ses composants optiquement actifs. Identificat. du stéréoisomère lévogyre avec le méthylbétuligénol, 771.

Delga (J.). Fixat. de l'anh. arsénieux par les charbons actifs, 222. — Dos. caféine ds café torréfié et ds les mélanges de café et de succédanés de café, 603. — Dos. Cu ds produits alimentaires et mat. biologiques, 759.

Delga (J.) de Magondeaux (R.). Fixat. de l'anh. arsénieux par les charbons actifs, 222.

Delwaulle (M.-L.) et François (F.). Et. chlorobromométhanés, 703.

De Magondeaux (R.). Voy. Delga (J.), 222.

Deremaux (Ch.). Voy. Leman (A.), 165.

Desnuelle (P.). Voy. Fromageot (C.), 768.

Desseigne. Prép. taurine, 786.

Dodé (M.). Act. de l'azotyle sr sol. I. K. Et. des réact. intermédiaires. Infl. du mode opératoire et de la présence de gaz étrangers, 449. — Act. de l'azotyle sr les sol. alcalines d'I. K, 461.

Dœuvre. Réduct. de l'oxyde de mésityle par le butylate sec. d'aluminium, 206.

Dœuvre et Courtois (J.-L.) Sur l'iso-undécylamine, 770.

Dolique (R.). Nouvel appareil de labor. à usages multiples, 818.

Dolique (R.) et Galindo Jannario. Oxydat. de CO par catalyseurs mixtes du type « hopcalite », 226. — Pyrolyse de MnO_2 , 226, 818.

Dolique (R.) et Macabet (L.). Et. de qq. zéolithes naturelles et synth. au

point de vue de l'échange $Na \rightleftharpoons Ca$ par une méth. dite à volume constant, 227.

— Et. mathématique du phénomène de décalcificat. par qq. zéolithes naturelles et synth., 228. — Et. de zéolithes naturelles et synth. du point de vue des échanges $Na \rightleftharpoons Ca$ par une méth. dite à « volume variable », 229.

Domange (L.). Dosage de F. à l'état de fluorure de bismuth, 52, 96.

Douvillé (F.). Duval (Cl.) Lecomte (J.). Sp. absorpt. I. R. des oxalates métalliques. Et de la symétrie des mol. et modes de vibration, 548.

Douvillé (F.). Voy. Duval (Cl.), 265.

Drevon (B.) et Vansteenbergh (M^{lle}). Dos. rapide Hg ds dibromo-oxy-mercurofluorescéine disodique, 879.

Dubrisay (M.). Constitut. prop. des produits mouillants, 199. — Act. ac. gras sur métaux, 598.

Duch. Attract. des liquides par les solides, 200.

Duclaux. Phthalocyanines, 201.

Duclaux (J.). La chimie des physiciens et la chimie des chimistes, 198. — Notice nécrologique de J. Chavanne, 845.

Dufraisse (Ch.) et Velluz (L.). L'union labile de l'oxygène au carbone. Infl. des méthoxyles et de leurs positions sur l'état de labilité de l'oxygène ds les photooxydes mésodiphénylanthracènes: un peroxyde spontanément dissociable à froid, 171. — L'union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydes d'anthracènes bisubstitués en 1,4, 185.

Duhamel (A.). Et. comparative activité qq. catalyseurs au Ni, 704.

Dumont. Voy. Colonge (J.), 880.

Duquéniois (P.) et Amal (H.). Act. isocyanate de phényle sur le méthylol-4-antipyrine, 718. — Act. PCl₅ et chlorure de thionyle sur ac. antipyrine-4-carboxylique, 721.

Durodié (J.) et Rœlens (E.). Caractérisat. alc. butylique sec, en absence d'alc. isopropylique ds diverses huiles essentielles de vin distillant au voisinage pt ébullit. alc. isopropylique, 822.

Duval (Cl.) Lecomte (J.) et Douvillé (F.). Sp. I. R. de dichloracétates et trichlor-acétates métalliques, 263.

Duval (Cl.). Voy. Lecomte (J.), 51. Voy. Douvillé (F.), 548.

F

Fabry (S.). Voy. Boutaric (A.), 835.

Faure (P.). Voy. Carrière (E.), 809.

Fleury (P.) et Courtois (J.). Rech. sur le dioséphosphate. Prop. de l'ac. phosphoglycolique utilisables pour l'identificat. du dioséphosphate, 570.

Fluchaire et Chambret (F.). Hydrogénat. catalytique du cyanure de benzyle, 189.

Foex (M.). Influence de la trempe sur la vitesse de dissolution ds l'eau

des verres du syst. B_2O_3 - Na_2O , 366. — Et. de la constitution des verres borosadiques et influence de la trempe sur cette constitution, 382.

Foëx (M.). *Voy.* Champetier (G.), 711.
Fourneau (E.), Matti (J.). Ethers oxydes aminés du phénanthrène, 633.
Fourneau (J.-P.). *Voy.* Funke (A.), 805, 806.

François (F.). *Voy.* Delwaulle (M.-L.), 703.
Fromageot (C.) et Desnuelle (P.). Comportement biologique de l'homocystéine, 768.

Fromageot (C.) et Grand. Groupes actifs de cystéine désulfurase, 769.

Fromageot (C.) et Tchen Pau Kiun. Rôle sucres ds act. disulfurante de *B. Subtilis* sur cystéine, 878. — Décomposit. anaérobie de l-cystéine par *Bacillus subtilis*, 704.

Funke (A.) et Fourneau (J.-P.). Dér. dissymétriques de phényl-éthyl-éthylènediamine, 805. — Dér. phénoliques de benzyléthylène diamine 806.

G

Galindo Jannario. *Voy.* Dolique (R.), 818, 226.

Gatet (L.) et Genevois (L.). Dos. qq. aminoacides (tyrosine, arginine, histidine, lysine) par format. dér. polynitrés, 699.

Gautier (J.-A.). Act. hypiodite sur bases pyridiniums substit. ou non ds noyau, 877.

Gautier et Leroi. Résultats d'ordre anal. sur l'amide nicotinique, 692.

Gay (L.), Lautié (R.). Théorie couple catal. en catal. hétérogène, 760. — Chimie de catalyse, chimie des complexes, 761. — Classement chimique de divers catal. solides, 761. — Constante K_p de Guldberg et Waage, 240.

Genevois (L.). *Voy.* Gatet (L.), 699.

Genneté (R.). Act. SO_2 sur Ca, act. catalytique du fer. Act. SO_2 sur Sr, 225.

Gibert (R.). Dimagnésien 22' du diphényle, 211. — Dimagnésiens symétriques du diphényle, 212.

Goettelmann. *Voy.* Volmar, 213.

Gonard (A.). Dos. simple fluoborate K ds mélange de sels neutres, 917, 879.

Grammaticakis (P.). *Voy.* Biquard (D.), 675.

Grand. *Voy.* Fromageot (C.), 769.

Granger (R.). *Voy.* Mousseron (M.), 238, 251, 255, 256, 257, 765.

Gray (E.). *Voy.* Taboury (M.-F.), 638.

Groh (P.). Et. spectrographique d'un exp. de chimiluminescence, 609.

Guillemonat. Etat de nos connaissances sur la chimie du liège, 589, 195.

Guillemonat (A.) et Traynard (P.). Sur la lignine dite « originelle » et l'éthanol-lignine d'épicéa, 54, 484.

Guiter (H.). Prép. molybdates Na par voie humide en milieu de pH variable. 622.

Guiter (H.). *Voy.* Carrière (E.), 246.
Guizard (R.). *Voy.* Cauquil (C.), 252.

H

Hackspill (L.) et Rohmer (R.). Act. de la vapeur d'eau sur l'aluminium en présence de traces de mercure, 541.

Hahn (O.). Sixième rapport commission des atomes de l'Union internationale de chimie, 872.

Harkins (W.-D.). Sixième rapport. commission des atomes Union internationale de chimie, 872.

Hugel. Viscosité des mél. binaires, 209.

Hugon (A.). *Voy.* Taboury (F.-J.), 694.

Husson (P.). *Voy.* Travers (A.), 606.

J

Jaulmes. Appareil de Marsh, 238. — Microdosage du Pb par réact. à la dithirone, 239. — Entonnoir à filtrat. rapide pr dosage sucres par procédé G. Bertrand, 604.

Jaulmes et Rivemale. Efficacité principales colonnes de laboratoire, 604.

Jaulmes et Texier. Distillat. sol. aq. d'ammoniaque, 603.

Jeannerat (J.). Racémisation de l'ac. l(+)-glutamique, 637.

Jolibois (P.), Clérin (J.). Electrolyse de l'azothhydrate de Na, 695.

Joliot (F.). Sixième rapport commission des atomes Union internationale de chimie, 872.

K

Kahane (E.). Act. oxyde azotique sur ac. perchlorique, 770.

Kirmann. Chlorophylles, structure chimique et état actuel de leur synth., 212. — Isobutènes halogénés, 219.

Kjell Nielsen. *Voy.* Chrétien (A.), 217.

Kosertchouk. *Voy.* Courtot, 882.

L

Laurent (P.). Résult. sur les imines, 217.

Lautié (R.). Obtent. électrochimique de carbures acycliques et cycliques, 240. Sur deux règles de comparaison des syst. monovariants, 787.

Lautié (R.). *Voy.* Gay (L.), 760, 761, 240.

Lecomte (J.) et Duval (Cl.). Nouvelles idées sur la structure des ac. oxaliques et des oxalates, 51.

Lecomte (J.). *Voy.* Duval (Cl.), 263.

Lecomte (J.). *Voy.* Douvillé (F.), 548.

Légrand (A.). *Voy.* Truchet (R.), 700.

Lehné. Méth. graphique de déterminat. de la composit. des crist. mixtes en équilibre avec sol. bisaline de la glace, 211.

Leman (A.). Dos. des sucres par acétylat. pyridine, 703.

- Leman (A.) et Deremaux (Ch.).** Oxydat. permanganique du β -naphtol, 165.
- Lemarchands (M.).** Et. sur les réact. chimiques, 197. — Au sujet de la validité de l'équat. de Nernst, 205.
- Lemarchands (M.) et Perrachon (S.).** Dos. SO_3Na , en présence FNa , 883.
- Lemarchands (M.) et Saunier (D.).** Act. I sur sels organ. Ag et Hg 769.
- Lemarchands (M.) et Schwartz (L.).** Act. métalloïdes sr oxydes basiques, 878, 917.
- Lenoir (J.).** Méth. d'adsorpt. chromatographiques des mat. colorantes sur fibres textiles. Applicat. à l'analyse et à l'identification des colorants, 475.
- Letort (M.).** Et. exper. du mécanisme de la réaction chimique, 1.
- Lichtenberger (J.).** Dér. de la méthyl-1 cyclopentène-1-ol-2 one-3, 206.
- Lichtenberger (J.) et Lichtenberger (R.).** Esters sulfuriques neutres des glycols, 705. — Sulfates cycliques des diols, 879.
- Lichtenberger (R.).** Voy. Lichtenberger (J.), 706, 879.
- Lille (R.).** Remarques sur l'effet magnéto-catalytique, 215.
- Lombard (R.).** Contribut. étude des ac. résiniques, 598. — Et. ac. dextropimarique, 698. — Et. ac. résiniques, 833.

M

- Macabet (L.).** Voy. Dolique (R.), 227, 228, 229.
- Magat (M.) et Prettre (M.).** Et. critique réact. gazogène à gaz pauvre, 706.
- Malaprade.** Complexes métalli-périodiques, 882.
- Marchand (D.).** Voy. Aumeras (M.), 202.
- Markowska (D.).** Voy. Valensi (G.), 260.
- Marschalk (Ch.).** Synth. des dér. aromat. polynucléaires à struct. linéaire, 400. — Synth. phtaloyl-6.7-coumaranone-2 et dér., 690. — Synth. diphtaloyl-6.7.6'. 7'-isooxindigo, son isomérisat, en diphtaloyldibenzo-3.4.7.8-naphtyrone, 691. La phtaloyl-6.7-coumaranone et dér., 801. — Diphtaloyl-6.7.6'. 7'-isooxindigo, ses dér. son isomérisat., 826.
- Marszak.** Voy. Beliey, 234.
- Marszak.** Voy. Mousseron, 259.
- Matti (J.).** Voy. Fourneau (E.), 633.
- Mentzer (C.), Buu-Hoi et Cagniant (P.).** Synth. nouveaux dér. groupe amines α -trisubstituées. Dér. α, α -disubstitués de la β -phényléthylamine, 813.
- Meyer (A.).** Rech. sur anhh. mophthallique, dér. Anh. arylidène-homophthalliques, 204.
- Monthéard.** Voy. Vavon, 196.
- Montignie (E.).** Act. oxydants sur oxydes et sulfures à tempér. ordinaire, 654. — Et. tritellurure de phosphore, 658. — Arséniures d'Al, 739.
- Moreau (J.).** Voy. Cordier (P.), 605.
- Moreau (L.).** Voy. Chaudron (G.), 53.
- Morelle (R.).** Voy. Cornubert (R.), 882.

- Morette (A.).** Sur deux arséniures de vanadium, 146. — Sur deux tellurures de Mo, 877.
- Mousseron.** Act. de SO_2 et sulfites alcalins en série alicyclique, 248. — Dér. sulfures alicycliques, 250. — Et. ac. cétoniques alicycliques, 766. — Ac. méthyl-3-pimélique actif et dér. composés acétyléniques alicycliques actifs 767.
- Mousseron (M.) et Granger.** Qq. thiols et thio-éthers alicycliques actifs, 238. — Dér. dithiocyanés de cyclènes. Ethers cyclohexaniques 251. — Dér. halogènes actifs des méthyls-3-cyclo-pentaneméthylols, 255. — Méthyl-3-méthènenecyclopentane et diméthyl-1.3-cyclopentanes actifs, 257. — Dicyclohexylcarbinamine et phényl-cyclohexylcarbinamine. Sur ac. éthers-cyclaniques, 765.
- Mousseron (M.), Boll et Marszak.** Obtent. de qq. thiodicyclanol, 259. — Réact. d'oxydo-réduct. ds la série cyclanique, 259.
- Mousseron (M.).** Voy. Canals (E.), 237.
- Mulliken (R.-S.).** Sixième rapport commission des atomes, Union internationale de chimie, 872.
- Muraour (H.).** Note sur la vitesse de combustion des poudres colloïdales en fonction de la pression et de la tempér. des gaz émis, 511.

N

- Naves (Y.-R.).** A propos d'une note de Sabetay et Trabaud et des vétivones, 808.

O

- Oliphant (M.-L.).** Sixième rapport commission des atomes, Union internationale de chimie, 872,

P

- Pajeau (R.).** Déshydratat. catal. en prés. sulfate de glucinium anh. Applicat. effet Raman à l'analyse d'un mélange de dibromobutane, 741.
- Palfray (L.).** A propos d'antériorités qqs rectifications nécessaires, 188.
- Paty (M.).** Carbonatat. anormale des magnésiens du dibromo-2.4-anisol, 55. — Carbonatat. anormale des magnésiens des di-6-halogéno-2.4-anisols, 698. — Hydrogén. catal. cyanure de benzyle. Réponse à un mémoire de MM. Fluchaire et Chambret, 745.
- Paty (M.).** Voy. Quelet (R.), 57.
- Paul (R.).** Rech. sur pentanetriol-1.3.5, 768.
- Peyrot (P.).** Voy. Canals (E.), 759.
- Peytral (E.).** Prép. triphénylméthane, 917.

Pierron. Remarques sur la prép. des hypochlorites à l'état solide. Act. Cl et anh. hypochloreux sur ces corps, 200. — Act. du chlore sur les oxydes métalliques anh., 204. — Attaques oxydes métalliques anh. par le chlore à tempér. ordinaire, 713.

Piganiol. Nouveaux composés industriels à liaison acétylénique, 600. — Nouveaux composés acétyléniques industriels, 749.

Prettre (M.). Voy. Magat (M.), 706.

Prévost (Ch.). Sur une confirmat. de la notion d'empêchement stérique et sa séparat. quantitative d'avec l'effet de polarité, 602.

Q

Quelet (R.). Synth. ac. homovératrique à partir de l'ortho nitranisol, 702.

Quelet (R.) et Paty (M.). Chlorométhylat. du bromo-1-méthoxy-2-naphtalène, 58. — Prép. dér. bromés du méthoxy-2-naphtalène, 57.

R

Ramart-Lucas (M^{me} P.). Relat. entre struct. l'absorpt. et réactivité des corps organ., 696. — Relat. entre struct. réactivité chimique et l'adsorpt. des corps organ., 850. — Relat. entre struct., réactivité chimique et l'adsorpt. des corps organ., 876. — Struct. colorants hydroxylés du tripnéhy-méthane d'après sp. d'absorpt. Et. sp. formes desmotropes des benzaurines, 928.

Rambaud. Forces d'ac. éthyléniques α et γ substitués. Rapport avec leur structure, 210. — Mode avantageux d'obtent. du trans hydroxy-4 buténoïque-2, 216.

Raymond-Hamet. Sur l'ibogaïne, 620, 55.

Rémy - Genneté (P.). Act. SO_2 sur le magnésium, 760.

Reutenauer (G.). Cinétique chimique. Concentrat. limites d'inflammat. et nombre de cétène, 197.

Richard (G.). Act. NaOH sur chloro-2-phényl-1-propanone-1, 881.

Rivemale. Voy. Jaulmes, 604.

Rivière (C.). Voy. Clément (L.), 494.

Roelens (E.). Voy. Durodie (J.), 822.

Rohmer (R.). Prép. et prop. du glucinium, 695.

Rohmer (R.). Voy. Hackspill (L.), 541.

Rouchey. Voy. Volmar, 213.

Rumpf (P.). Rech. sur qq. acides alcoyl-aminoéthyl-sulfoniques de P. M. élevé, 47. — Rech. sur les composés organométalliques. Méth. rapide de prép. des sels d'éthyl-mercure à partir du bromure d'éthyle. 535. — Rech. sur composés organométalliques. Et. combinaisons obtenues par condensat.

hydroxydes d'éthyl. et dodécyl-mercure avec marcapto-acides, 661. — Rech. sur sels alcoylmercures, 692.

S

Sabetay (S.) et Trabaud (L.). A propos de la vétyvérone, 152.

Sandor (G.). Infl. interfaces sur spécificité liaisons organ., 878.

Sannié (C.). Méth. simple de synth. des 2.5 dicétopiperazines (Anh. des ac. α -aminés), 487. — Méth. simple de synth. des 2.5-dicétopipérazines, 599.

Saunier (D.). Voy. Lemarchands, 769.

Schuster (G.). Combinaison de thionylaniline avec ald. et cétones, 937.

Schwartz (L.). Voy. Lemarchands (M.), 878.

Seigneur (O.). Voy. Taboury (F.-J.), 694.

Souchay. (P.). Et. des hétéropolyactungstiques. Discussion sur l'acidité maxima de certains d'entre eux, 289.

Soued (I.). Voy. Auméras (M.), 203.

Sosa. Voy. Délépine (M.), 771, 694.

Sutra (R.). Combinaisons des oses et diholosides avec ald. acétique, 794. — Sp. diffract. RX de différentes variétés d'amidon, 795. — Gonflement amidon et modification sp. diffract. RX au cours de ce gonflement, 797.

T

Taboury (F.-J.). Effet Raman et état cristallin, 697.

Taboury (M.-F.) et Gray (E.). Méthode dosage étain en présence Pb et Sb, 638.

Taboury (F.-J.). Hugon (A.) et Seigneur (P.). Et. exper. du rôle du pouvoir protecteur de la gélatine ds mécanisme des précipitat. périodiques, 694.

Taradoire (F.). Act. SO_2H sur mélanges de soufre et de chlorates, 610. — Act. bioxydo de chlore sur mélanges soufre et chlorates, 615.

Tchakirian (A.). Sur constitut, ac. inan-nito-germaniques zirconique et ferrique, 602.

Tchelitcheff. Voy. Courtot, 881.

Tchen. Voy. Fromageot, 704.

Tchen Pau Kiun. Voy. Fromageot (C.), 878.

Tchitchibabine (A.) et Vialatout (M.). Obtent. ac. 5-iodoanthranilique et l'ac. 5.5-diiododiphényle - 2.2-disulfure-dicarbonique, 631.

Texier. Voy. Jaulmes, 603.

Tourelle (M.). Voy. Cauquil (G.), 252.

Trabaud (L.). Voy. Sabetay (S.), 152.

Travers (A.). Théorie du dos. de l'alumine, 604.

Travers (A.) et Barbin (B.). Et. neutralisat. progressive du gel de silice, 607.

Travers (A.). Husson (P.). Vieillessement des hydrogels d'alumine et de fer, 606.

Traynard (P.). Voy. Guillemonat, 54, 484.

Tribot. *Voy. Carrière (E.)*, 229.
Trombe (F.). Appareil en aluminium pr la nitration de la cellulose par les vapeurs nitriques, 526.
Truchet (R.) et Legrand (A.). Act. trichlorure Ti sur dér. nitrés les nitrophénylhydrazines et nitrophénylhydrazones, 700.
Tsatsas (G.). *Voy. Cauquil (G.)*, 763.
Tuot (M.). Pouvoir séparateur distillat. ds ét. des carburants. Construct. interprétat. courbes classiques, 893. — Indice de non saturat. hydrocarbures éthyléniques et struct. mol., 899.

U

Urion et Golovtchenko. Composit. azotée de l'orge. Infl. tempér. se fract, « sel soluble », 883.

V

Valensi (G.). Réact. élémentaires du processus global d'oxydat. du Cu à températ. élevée, 247.

Valensi (G.) et Markowska (D.). Processus de neutral. d'ac. ou bases organ. solides par NH₃ ou HCl, 260.
Vansteenbergke (M^{lle}). *Voy. Drevon (B.)*, 879.
Vavon et Monthéard. Hydrogénat. des semicarbazones et oxydat., 196.
Velluz (L.). *Voy. Dufraisse (Ch.)*, 185 171.
Vène (J.). Pouvoirs rotatoires de deux séries de composés dér. camphre droit, 776.
Vialatant (M.). *Voy. A. Tchitchibabine*, 631.
Vièles (P.). Lactamides (d + l) et active, 253. — Esters alcoxycarbonyl-lactiques, 762.
Vièles (P.). *Voy. Carrière (E.)*, 233.
Volmar. Photolyse de l'ac. citrique et des citrates, 214.
Volmar, Goettelmann et Rouchey. Antimonio-citrates alcalins, 213.

W

Willemart (A.). Action des organolithiens sur l'antraquinone, 83.
Wilmet. Valences de coordinat. et électrovalences représentat. élémentaire, 199.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

A

Absorption. Relat. entre struct. absorpt. et réactivité corps organ. 696. — Relat. entre struct. réactivité chimique et absorpt. des corps organ., 850, 876.

Acénaphténiqnes (Carbures). Méth. générale synth., 877.

Acétone (Anisol-). Et. prép., propr., 772.

Acétonitrile (2.6-Diméthyl-4-tertio-butyl-phényl-). Prép., propr., 891.

Acétyléniques (Composés). Nouveaux composés acétyléniques industriels, 749.

Acides. Dos. par thiosulfate. 667. — Dos. par iodate, 669.

Acides gras. Prép. ac. gras halogénés. Applicat. aux diacides de la série grasse, 234. — Act. sur les métaux, 598. — Ac. polyéthyléniques de l'huile de foie « *Carcharodon-Carcharias* », 733. — Huile de foie « *Carcharodon carcharias* », 919.

Aldéhydes. Condensat. par POCl_3 . — Condensat. par le chlorure de thionyle. 63. — Combinaisons avec thionylaniline, 937.

Aldols. Aldolisat. par les chlorures d'ac. et polymérisat. des aldols, 60. — Rech., 60. — Polymérisat., 65. — Réact. caractéristiques, 69. — Rech. Et. spectroscopique. Struct., 274. — Décomposit. thermique, 285.

Alumine. Théorie du dos., 604. — Vieillessement des hydrogels, 606.

Aluminium. Attaques en fonction du temps et de la température, 527. — Act. de la vapeur d'eau sur Al. en présence de traces de mercure, 541. — Format. d'amalgame en présence de vapeur d'eau, 544. — (Arséniures). Et. prop., 739. — (Butylate). Réduct. de l'oxyde de mésityle, 206. — (Chlorure). Hydrolyse, 809. — (Sulfate). Hydrolyse, 809.

Amides. Saponificat., 691.

Amidon. Adsorpt. de l'iode, 443. — Sp. R. X. différentes variétés, 795. — Gonflement et modificat. des sp. R. X au cours de ce gonflement, 797. — (Iodure). Rech. spectrophotométriques, 438.

Amines. Synth. nouveaux dér. groupe amines α -trisubstituées, 813.

Ammoniaque. Distillat. sol. aq., 603.

Analyse chromatographique. Essais

d'anal. chromatographique des complexes minéraux, 203.

Aniline (Nitrosodiméthyl-). Condensat., 729.

— ((Thionyl-). Combinaison avec ald. et cétones, 937.

Anisol. Prép. de tyramine, 702.

Anisol (Bromo-2-chloro-4-). Carbonatat. anormale des magnésiens, 699.

— (Chloro-2-bromo-4-). Carbonatat. anormale des magnésiens, 698.

— (Dibromo-2.4-). Carbonatat. anormale des magnésiens, 55.

— (Dinitro-2.4-). Chaleur de combustion, 88.

— (Trinitro-2.4.6-). Chaleur de combustion, 91.

Anthracène. Photooxydes d'anthracènes bisubstitués en 1.4, 185.

Anthracène (Dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diphényl-9.10). Prép. par act. du phényl-lithium sur l'antraquinone, 85.

— (Dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-dibiphényl-9.10). Prép. par act. du biphényl-lithium sur l'antraquinone, 85.

— (Dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthylaminophényl-9.10-). Prép. par act. diméthylaminophényl-lithium sur l'antraquinone, 86.

— (Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-diméthoxy-1.4-). Prép., propr., 175.

(Diphényl-9.10-diméthoxy-1.4-). Prép., propr., 176.

— (Diphényl-9.10-diméthoxy-1.8-). Prép., propr., dér., 181.

— (Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.15-diméthoxy-1.5-). Prép. propr., 183.

— (Diphényl-9.10-diméthoxy-1.5-). Prép., propr., 183.

— (Pholoxydiméthoxy-1.4-mésodiphényl-). Et. sur la dissociat. spontanée à froid, 171.

— (Pholoxydiphényl-1.4-). Prép., propr., 187.

— (Pholoxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.4-). Prép., propr., 176.

— (Pholoxydiphényl-9.10-diméthoxy-1.5-). Prép. propr., 183.

— (Pholoxydiphényl-9.10-diméthoxy-2.10-). Prép., propr., 184.

— (Pholoxytétraphényl-dichloro-1.4-). Prép., propr., 187.

Anthranilique (Ac.). Iodurat., 632.

Anthraquinone. Act. des organo-lithiens, 83.

Anthraquinone (Diméthoxy-1.4-). Prép., propr., 175.

— (*Diméthoxy-1.5-*). Prép., propr., 182.

— (*Diméthoxy-1.8-*). Prép., propr., 181.

— (*Diméthoxy-2.6-*). Prép., propr., 183.

Antimoniocitrates alcalins. Et., 213.

Antipyrine (Méthylol-4-). Act. isocyanate du phényle, 718.

Antipyrine-4-carboxylique (Ac.). Act. Cl₂P et Cl₂SO, 721.

Appareils. Appareil en aluminium pour la nitration de la cellulose par les vapeurs nitriques, 526. — Nouvel appareil de laboratoire à usages multiples, 820.

Appareil de Marsh, 238.

Arachidonate d'amyle. Ozonisé, 921.

Arachidonate de méthyle. Séparat. Et., 920.

Arachidonique (Ac.). Séparat. constitut., 919.

Argent (Silico-12-lungstate). Silico-12-lungstate d'argent octopyridiné, heptapyridiné, nonapyridiné, pentapyridiné, 294.

Arginine. Dos. par format. dér. polynitrés, 699.

Arsenic. Act. sur le dichlorure ou le diiodure de vanadium. Act. sur le vanadium, 149.

Arsenic (Trichlorure). Act. sur le vanadium métallique, 148.

Arsénieux (Anh.). Fixat. par les charbons actifs, 212.

Arsénites alcalins. Act. sur les ac. halogénés, 235.

Arylidène-homophtaliques (Anh.). Rech. 204.

Azote (Peroxyde). Act. sur sol. alcalines de IK, 470.

Azotique (Ac.). Appareil en aluminium pour la nitration de la cellulose par les vapeurs nitriques, 526. — Dos. traces de SO₂H₂, 629.

Azotyle. Act. sur sol. KI, 461, 449.

B

Baryum (Phosphoglycolate). Et. dér. 575.

Bases pyridinium. Act. hypoiodite sur bases pyridinium substit. ou non du noyau, 877.

Benzaurines. Et. spectrales, 928.

Benzaurine (Tétrabromo-). (Ether éthylique). Et. spectrale formes desmotropes, 933.

Benzène (p-Bromo-tertioamyl-). Prép., propr., 842.

— (*2-Chlorométhyl-1.3-diméthyl-5-tertio-butyl-*). Prép., propr., 891.

— (*1.3-Diméthyl-5-tertio-butyl-*). Et. struct. dér., 889.

— (*1.3-Diméthyl-5-tertio-butyl-*). Prép., propr., 891.

— (β -[*2.6-Diméthyl-4-tertio-butyl-phé-*

nyl-]- α,α -diméthylpropionyl-). Prép., propr., 892.

— (*Nitro-*). Dos., 700.

Benzoyloxyglycolique (Ald.). Et., 399.

Benzyle (Cyanure). Hydrogénat. catalytique, 189. — Condensat. avec ac. phénylglyoxylique, 608. — Hydrogénat. catal., 745.

Benzylmalonate d'éthyle (2.6-Diméthyl-4-tertio-butyl-). Prép., propr., 892.

— (*2-Méthyl-4-méthoxy-5-isopropopyl-*). Prép., propr., dér., 886.

Benzylmalonique (p-Terbutyl-) (Ac.). Synth., 120.

— (*p-Terbutyl-*) (Ether). Synth., 120.

Bétuligénol (Méthyl-). Identificat. stéréo-isomère l. du *dl-p*-méthoxyphényl-1-butanol-3, 694.

Bibliographie. The general Chemistry of high polymeric. Substances, 580.

— Atome und Ionen, 581.

— Deutsche Bunsengesellschaft, Röntgenmethoden in der chimie, 581.

— Chimie organique biologique, 581.

— Atomistique et chimie générale, 583.

— Carburants et lubrifiants nationaux, 584.

— Der chemiker als Forscher, 585.

— « La Tourbe ». Un carburant, un engrais, 585.

— Organische analyse, 586.

— Theoretische Grundlagen der organischen chemie, 586.

— Eléments de biochimie médicale, 587.

— Zur Viskosimetrie. Anhang : Umwandlungs Tabellen für Viskositätszahlen, 587.

Bismuth. Dosage volumétrique, 18.

Brucine. Dédoublément du *dl*-phtalate acide, 773.

Butanes (Dibromo-). Anal. par effet Raman, 741.

Butanol. Condensat. par POCl₃, 62. — Condensat. par SOCl₂, 64.

Butanol (Iso-). Condensat. par POCl₃, 62. — Condensat. par SO₂Cl₂, 64.

Butanol-1 (Ethyl-2-). Prép., propr., 731.

— (*Ethyl-2-*) (Acétate). Prép., propr., 731.

— (*Ethyl-2-*) (Acétate). Pyrolyse, 732.

Butanol-3 (dl-p-Méthoxyphényl-1-). Dédoublément en ses composés optiquement actifs, 694.

— (*di-p-Méthoxyphényl-1-*). Dédoublément en ses composants optiquement actifs. Identificat. stéréo-isomère l, le méthylbétuligénol, 771.

— (*dl-p-Méthoxyphényl-1-*). (Phtalate acide). Prép., propr., 773.

— (*di-p-Méthoxy-phényl-*). Prép., propr., dér., 773.

— (*d.p-Méthoxy-phényl-1-*). Prép., propr., 774.

Butène-1 (Ethyl-2-). Prép., 730.

Buténoïque-2 (Hydroxy-4-). Mode avantageux d'obtention, 216.

Butyl-benzoylpropionique (p-Ter-) (Ac.). Synth., 114.

Butyl-phényléthylique (p-Ter-) (Alc.). Synth. et dér., 115.

Butylique (Ale.). Caractérisat. et abs. d'alc. isopropylique ds fract. diverses huiles essentielles de vin distillant au voisinage pt ébullit. de l'alc. isopropylique. 822.
n-Butyrique (*Hydroxy-2-anisyl-3-*) (Ac.). Ac. dér., 910.
 — (*Hydroxy-2-anisyl-3-*). (Nitrile). Et., 909.
 — (*Oxo-1-anisyl-2-*) (Ac.). Et. dér., 907.
 — (*Oxo-2-anisyl-3-*) (Ac.). Et. prép., propr., dér., 911.
 — (*Semicarbazido-2-anisyl-3-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 912.
 — (*Semicarbazido-2-anisyl-3-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 915.
 — (*p-Terbulylphényl-allyl-*) (Ac.). Synth., 116.

C

Caféine. Dos. ds café torréfié et mélanges de café et succédanés de café, 603.
Calcium. Act. de SO_2 , act. catalytique du fer, 225.
Camphre. Pouvoirs rotatoires de deux séries composés dér. camphre droit, 777.
Camphorone. Sp. Raman, 241.
Carbone. Union labile à l'oxygène, 171.
Carbone (Oxyde). Oxydat. par catal. mixte du type « hopcalite », 226.
Carbonique (Gaz). Oxydat. du sulfure de magnésium, 217.
Carboxylate d'éthyle (*1-Phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-*). Prép., propr., 724.
Carboxylique (*1-Phényl-3-méthyl-5-chloropyrazol-4-*) (Ac.). Prép., propr., 721.
Carburants. Pouvoir séparateur de la distillat. Construct. interprétat. courbes classiques, 893.
Carbures acycliques. Obtent. électrochimique, 240.
Carbures cycliques. Obtent. électrochimique, 240.
Carbures Δ -cyclohexéniques. Prép., synth., 644.
Carcharodon-Carcharias. Ac. gras. polyéthyléniques de l'huile de foie, 733.
Catalyseurs. Et. comparative catal. au Ni, 704.
Cellulose. Acétylat., 494. — Acétate. forte concentrat. en SO_3H_2 , 501. — Appareil en aluminium pr la nitration de la cellulose par les vapeurs nitriques, 526. — Estérificat. cellulose par ac. et anh. d'ac. en vapeurs, 711. — Fixat. iode, 782. — Absorpt. iode par méth. d'ascenc. capillaire, 835.
Cétones. Prép. cétones diéthyléniques, 880. — Combinaisons avec thionylaniline, 937.
Cétones éthyléniques. Act. de POCl_3 , 63.
Chaleur de combustion. Dér. nitrés phénoliques, 86.
Charbons. Et. charbons naturels. Fractionnement d'une houille, 779.

Charbons actifs. Fixat. de l'anhyd. arsénieux, 222.
Chaulmoogriques (Ac.). Synth. de nouveaux ac. α -substitués, 99.
Chaulmoogrique (*Hydro-*) (Ac.). Synth. totale, 107.
Chaulmoogroïdes. Synth., 355.
Chaulmoogrophénone (α,α -Diméthyl-). Prép., propr., 357.
 — (*Hydro-*). Synth. 104.
Chaulmoogrylacétique (α -Méthyl-) (Ac.). Prép., propr., 356.
Chaulmoogryle (Chlorure). Prép., propr., 356.
Chaulmoogryl méthyl malonate d'éthyle. Prép., propr., 356.
Chimiluminescence. Et. spectrographiques d'un exp. de chimiluminescence, 609.
Chloracétiques (Ac.). Act. des arsénites alcalins, 235.
Chlorates. Act. SO_3H_2 sur mélanges S et chlorates. Act. ClO_2 , 615, 610.
Chlore. Act. sur les oxydes métalliques anhydres, 204. — Répartit. entre les globules rouges et plasma après remplacement de la moitié du plasma par des sol. de ClNa de concentrat. iso ou hypertonique, 236. — Attaques oxydes métalliques, 713.
 — (Bioxyde). Act. sur mélanges S et chlorates, 615.
Chlorhydrique (Ac.). Dos. par iodate, 670.
Chlorophylles. Struct. chimique, état actuel de leur synth., 212.
Cholestérol. Nouveau dosage, 938.
Chromatographie. Essais sur diverses fibres textiles, 483.
Cinétique chimique. Et. expér. du mécanisme de la réaction. chimique, 1. — Concentrat. limites d'inflammat. et nombre de cétène, 197. — Et. réact. du gazogène à gaz pauvre, 706.
Cinnamiques (β -Pseudobutyl-) (Ac.). Et. 244.
Citrates. Photolyse, 214.
Citrique (Ac.). Photolyse, 214.
Clupadonate de méthyle, Oxydat., 735.
Clupanodonique (Ac.). Séparat. constitut., 733.
Cobalt-III-dichloro-tétramine (Chlorure). Séparat. des isomères *cis* et *trans*, 203.
Cobalt Raney. Et., 882.
Colonnes de laboratoire. Efficacité, 604.
Colorants. Analyse et identifi cat., 475.
Complexes d'argenti-pyridine. Et., 293.
Complexes métalli-periodiques. Et., 882.
Composés acétyléniques. Nouveaux composés industriels à liaison acétyléniques, 600.
Composés méthylecyclohexaniques. Et. de composés isomères actifs, 256.
Conférences. Et. expér. mécanisme de la réact. chimique, 1. — Nouveaux composés acétyléniques Industriels, 749. — Relat. entre struct. réactivité chimique et absorpt. descors organ., 850.

Coron poudré. Appareil de dessicat. rapide, 229.
Coumaranone (*Phthaloyl-6.7-*). Et. dér., 801.
Coumaranone-2 (*Phthaloyl-6.7-*). Synth. dér., 690.
Coumarines. Nouvelle méth. de préparat. synth., 597.
m-Crésol (*Trinitro-2.4.6-*). Chaleur de combustion, 91.
p-Crésol. Synth. α -Hydrindones substit., 884.
Cristaux. Méth. graphique de déterminat. de la composit. des crist. mixtes en équilibre avec une sol. bisaline et de la glace, 211.
Cuivre. Réact. élémentaires du processus global d'oxydat. de Cu à tempér. élevée, 247.
Cyclanones (α,α' -*Polybenzyl-*) Et. 882.
Cyclènes. Dér. dithiocyanés, 251.
Cyclohexane (*1.2-Dibromo-*). Synth., 102.
Cyclohexanone [d] (*3-Méthyl-*). Oxydat. par l'anhyd. sélénieux, 252.
 — (α,α' -*Tétrahexahydrobenzyl-*). Et., 882.
Cyclohexène (*Cyclohexényl-*). Et. prép., 641.
Cyclohexène-1 (*Acétoxy-3*). Prép., propr., 649.
 — (*Aryl-*). Prép., synth., 642.
 — (*Chloro-3-*). Act. sur composés organomagnésiens, 650.
 — (*Chloro-3-*). Act. sur IK en milieu acétonique, 650.
 — (*Ethoxy-3-*). Prép., propr., 649.
 — (*3-Ethyl-*). Prép., propr., 644.
 — (*Halogéno-3-*). Mobilité de l'halogène, 644.
 — (*Méthoxy-3-*). Prép., propr., 649.
 — (*3-Méthyl-*). Prép., propr., 643.
 — (*3-Phényl-*). Prép., propr., 644.
 Δ -Cyclohexène (Δ -*Cyclohexényl-*). Prép., 652.
Cyclohexène-1-ol-3. Prép., propr., 649.
Cyclohexényle (Bi-). Prép., synth., 664.
 Δ -Cyclohexénylmalonate d'éthyle. Synth. 102.
Cyclopentanes (*Diméthyl-1.3-*). Et., 257.
Cyclopentaneméthylols (*Méthyl-3-*). Dér. halogènes actifs, 255.
Cyclopentène-1-ol-2-one-3 (*Méthyl-1-*). Dér., 206.
 Δ -Cyclopenténylmalonate d'éthyle. Synth., 102.
Cystéine. Rôle sucres ds act. disulfurante *B. Subtilis*, 878.
l-Cystéine. Décomposit. anaérobie, 704

D

Décalines (β -*Chloro-*). Et. des β -chloro-décalines isomères, 243.
 ω -Décylénique (*Bromoltri-*) (Ac.). Synth., 109.
 ω -Décylénique (*Tri-*) (Ac.). Synth., 109.

Dérivés aromatiques. Synth. dér. arom. polynucléaires à struct. linéaire, 400.
Déshydratation catalytique. En présence sulfate glucinium, 741.
Diffusion. Hydrogène ds les métaux à tempér. ordinaire, 53.
Digitale. Extraitsaponinique des feuilles, 938.
Diols. Sulfates cycliques, 879.
Diosephosphate. Rech., 570. — Hydrolyse, 572.
Diphényle. Dimagnésien-2.2', 211. — Dimagnésiens symétriques, 212.
Docosadiénoate de méthyle. Séparat., 923. — Ozonizat., 928.

E

Eau (Vapeur). Act. sur Al. en présence de traces de Hg, 541.
Effet magnéto-catalytique. Remarques, 215.
Effet Raman. Et. état cristallin, 697. — Applicat. anal. d'un mélange de dibromobutanes, 741.
Eicosadiénate de méthyle. Séparat., 923. — Ozonizat., 926.
Eicosadiénoïques (Ac.). Séparat. constitut., 922.
Electrolyse. Azohydrate de Na, 840.
Empêchement stérique. Confirmat. de la légitimité de la notion d'empêchement stérique et sa séparat. quantitative d'avec l'effet de polarité, 602. — Nouv. exp. de réact. sensibles, 727. — Nouveaux exp. réact., 877.
Ephédrine Homologue ds la série du tétrahydronaphtalène, 261.
l-Ephédrine. Dédoublément du *dl*-phthalate acide, 774.
Equation de Nernst. A propos de, 205.
Etain. Dos. en présence Pb et Sb, 638.
Etat cristallin. Et. effet Raman, 697.
Ethanol. Condensat. par POCl₃, 62. — Condensat. par SOCl₂, 64. — Et. spectroscopique, struct., 274.
Ethane (*Diméthoxy-3.4-benzylamino-1-amino-2*) (Diuréthane). Prép., propr., 806.
 — (*Diméthoxy-3.4-benzylamino-1-amino-2-*). Prép., propr., 806.
 — (*Diméthoxy-3.4-benzylamino-1-diéthylamino-2-*). Prép. propr., 807.
 — (*Di-(o-oxybenzylamino-)*). Prép., propr., 808.
 — (*Méthoxy-4-benzylamino-1-diéthylamino-2-*). Prép., propr., 808.
 — (*Méthoxy-4-benzylamino-1-amino-*). Prép., propr., 807.
Ethylamine (β -*Phényl-*). Dér. α,α -disubstitués, 813.
 α -Ethylbutyrique (*2-Méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl- γ -phényl-*). Prép., propr., 844.
Ethyle (ω -*Bromolridécylate*). Synth., 110. — (Bromure). Méth. de prép. des sels

d'éthylmercure, 535.
 — (*Formyladipate*). Prép., 254.
 — (*2-Méthyl-5-méthoxybenzyl-malonale*).
 Prép., propr., dér., 885.
 — (*Phényl-p-terbulylphényléthyl-malo-*
nale). Synth., 117.
 — (*1.1'.13 - Tridécanetricarboxylale*).
 Synth., 110.

Ethylènediamine (*Benzyl-*). Dér. phé-
 noliques, 806.
 — (*Divéralryl*) (Chlorhydrate). Prép.
 propr., 807.
 — (*Phényl-éthyl-*). Dér. dissymétriques,
 805.

Ethyléniques (Ac.). Forces d'ac. éthy-
 léniques α et γ substitués. Rapport
 avec leur structure, 210.

Ethyléniques (Hydrocarbures). Indice
 de non saturat. et struct. mol., 899.

Ethyléthylène (Di-). Prép., propr., 705.

Etudes spectrales. Benzaurines, 928.

Exposés. La chimie des physiciens
 et la chimie des chimistes, 198. —
 Nouvelle méthode générale de pré-
 parat. synth. des coumarines, 597. —
 Etat de nos connaissances sur chimie
 du liège, 589. — Act. des ac. gras sur
 métaux, 598. — Nouvelle théorie ci-
 nétique de l'autoxydat. de certains
 hydrocarbures éthyléniques, 598. —
 Contrib. ét. des ac. résiniques, 598. —
 Méth. simple de synth. des 2.5-dicéto-
 pipérazine, 599. — Nouveaux com-
 posés industriels à liaison éthylé-
 nique, 600. — Une confirmat. de la
 légitimité de la notion d'empêche-
 ment stérique et sa séparat. quantitat.
 d'avec l'effet de polarité, 602. —
 Sur la constitut. des ac. mannito-
 germanique, zirconique et ferrique,
 602. — Distil'at. sol. aq. ammonia-
 que, 603. — Dos. caféine ds café torré-
 fié et mélanges café et succédanés de
 café, 603. — Efficacité colonnes de
 laboratoire, 604. — Entonnoir à fil-
 trat. rapide pr dosage des sucres par
 procédé G. Bertrand, 604. — Théorie
 du dosage de l'alumine, 604. — Vieillis-
 sement hydrogels d'alumine et de
 fer, 606. — Et. neutralisat. progres-
 sive du gel de silice, 607. — Condens-
 sat. ac. phénylglyoxylique avec cya-
 nure de benzyle, 608. — Et. spectro-
 graphique d'un exp. de chimilumi-
 nescence, 609.

F

Farines. Réact. colorée de la farine
 de banane, 58. — Activité amyloli-
 tique, conséquences en boulangerie,
 98. — Saccharificat. de farine de
 châtaigne, 233.

Fer. Act. de l'ion S_2O_3 sur les sels ferriques
 357. — Vieillissement des hydrogels,
 606.

Fibres. Méth. d'adsorpt. chromatogra-
 phique des mat. colorantes sur fibres
 textiles, 475.

Fluor. Dos. à l'état de fluorure de bis-
 muth, 52. Dos. à l'état de fluorure de
 bismuth, 96.

Fluorène. Rech. ds série, 881.

Formique (Ald.). Condensat. par $POCl_3$,
 63.

G

Gélatine. Et. pouvoir protecteur ds
 mécanisme de précipitat. periodiques,
 694.

Glucinium. Prép. et qq. propr., 695.

Glucinium (Sulfate). Déshydratat. catal.,
 741.

dl-Glutamique (Ac.). Prép., propr., 638.

— (Monochlorhydrate). Prép., propr.,
 638.

l (+)-Glutamique (Ac.). Racémisat.,
 637.

Glycérol (Esters orthophosphoriques).
 Transposit. des β - et α -glycérophos-
 phates, 314.

— (*Monoesters*). Transposition et
 hydrolyse, 405.

Glycérophosphates. Hydrolyses, 340.

α -Glycérophosphates. Transposition, 320.

α - et β -Glycérophosphates. Hydrolyse
 et transposition, 405.

Glycols. Et. esters sulfuriques, 705.

Graisses. Graisse de peau émulsionnable,
 45.

H

Hémpinimide (Chloro-). Prép., propr.,
 354.

Heptanal. Condensat. par $POCl_3$, 63.

— Condensat. par $SOCl_2$, 64.

Hexose diphosphorique (Ac.). Act. de
 de l'ac. periodique, 53. — Act. de
 l'ac. periodique, 136.

Histidine. Dos. par format. dér. poly-
 nitrés, 699.

Holosides (Di-). Combinaisons avec ald.
 acétique, 794.

Houille, Pyrogénat., 781.

Huiles. Huile de pépin de raisin émul-
 sionnable, 245. — Ac. gras polyé-
 thyléniques de l'huile de foie de
 « Carcharodon-Carcharias ». 733. —
 Huile de foie « Carcharodon-carcha-
 rias », 919.

Hydnocarpophénone ((*Hydro-*)). Synth.,
 104.

Hydratropique (*p-Méthoxy-*) (Ac.). (Chlo-
 rure). Et. prép., 916.

— (Ald.). Combinaison bisulfitique,
 908.

α -**Hydrindones**. Synth. α -hydrindones
 substit. à partir du P. crésol et du
 thymol, 884.

α -**Hydrindone** (*p-Terbulyl-*). Synth.,
 propr., 119. — Synth., dér. 121.

Hydrocarbures éthyléniques. Nouvelle théorie cinétique de l'autoxydat., 598.
Hydrocarbures polynucléaires. Et. synth. sulfonones, 882.
Hydrogénation catalytique. Cyanure de benzyle, 745.
Hydrogène. Diffusion ds les métaux à tempér. ordinaire, 53.
Hypochlorites. Remarques sur la prép. des hypochlorites à l'état solide. Act. du chlore et de l'anhydride hypochloreux sur ces corps, 200.

I

Ibogaine. Rech., 55. — Rech., prép., 620.
Imines. Résultats, 217.
Indigo (*Diphtaloyl-6.7.6'.7'-Isoox-*). Synth. et oxydat. en diphtaloyl-dibenzo-3.4, 691.
 — (*Diphtaloyl-6.7.6'.7'-isoox*). Et. dér. isomérisat., 826.
Iodate. Dos. des ac., 669.
Iode. Constitut. des mélanges liquides, I-IK en sol. hydro-alcooliques concentrées, 202. — Et. potentiels oxydo-réduct. syst. iodateiode, 671. — Fixat. par cellulose, 782. — Adsorpt. sur cellulose par méth. d'ascens. capillaire, 835. — Act. hypiodite sur bases pyridinium substit. ou non ds le noyau, 877.
Iode (Bromure). Et. fixat. sur carbures, 904.
5-Iodoanthranilique (Ac.). Diazotat., 632.
 — Prép., 632.
Iododithiosalicylique (Di) (Ac.). Prép., propr., 631.
Ion oxalique. Calcul des constantes mol., 565.
Isotopes. Table internationale des isotopes stables pr 1941-1942, 873.

L

Lactamides. Lactamides (*d + l*) et active, 253.
Liaisons organiques. Infl. des interfaces sur spécificité des liaisons organ., 878.
Liège. Etat de nos connaissances sur la chimie du liège, 195. — Etat de nos connaissances, 589.
Lignine. Rech. sur la lignine dite « originelle », 54. — Sur la lignine dite « *originelle* » et l'éthanol lignine d'épicea, 484.
Lignine (*Ethanol-*). Rech. sur l'éthanol-lignine d'épicea, 54.
Lithiens (Organo-). Act. sur l'antraquinone, 83.
Lithium (*Biphényl*). Act. sur l'antraquinone, 85.
 — (*Diméthylaminophényl*). Act. sur l'antraquinone, 86.

— (*Phényl*). Act. sur l'antraquinone, 85.
Lysine. Dos. par format. dér. polynitrés, 699.

M

Magnésiens (Composés organo-). Carbonat. anormale des magnésiens du dibromo-2.4-anisol, 55. — Dimagnésien-2.2'-du diphényle, 211. — Magnésiens du dibromo-3.3'-diphényle, 212. — Magnésiens du dibromo-4.4'-diphényle et du diiodo-4.4'-diphényle, 213. — Act. du chloro-3-cyclohexène-I, 650. — Addit. aux halogénures cyclohexéniques de comp. organomagnésiens, 653. — Carbonat. anormale des magnésiens des di-6-halogéno-2.4-anisols, 698.
Magnésium (Sulfure). Oxydat. par CO₂, 217.
 α . β - **Maléinylphénylhydrazine.** Prép., propr., 686.
Malonate d'éthyle (*2-Méthyl-4-méthoxy-5-isopropylphényléthyl-éthyl*). Prép., propr., 844.
 — (*p-Terlioamyl-phényléthyl*). Prép., propr., 843.
 α . β - **Malonylphénylhydrazine.** Prép., propr., 686.
Mannito-ferrique (Ac.). Constitut., 602.
Mannito-germanique (Ac.). Constitut., 602.
Mannito-zirconique (Ac.). Constitut., 602.
Méconine (*Méthoxy-chloro*). Prép., propr., 353.
Méconine (chloro) (β -*Naphtylamino*). Prép., propr., 353.
 — (*3-Phénylamino*). Prép., propr., 353.
 — (*o-Tolylamino*). Prép., propr., 353.
Mélanges sulfonitriques. Dos. rapide, 231. — Dosage par le chlorhydrate de benzidine, 246.
Mercapto-acides. Combinaisons obtenues par condensat. avec hydroxydes d'éthyl et dodécyl-mercure, 661.
Mercure. Dos. rapide ds dibromo-oxymercurifluorescéine disodique, 879.
Mercure (Alcoyl-). Et. de qq. sels d'alcoylmercures à longue chaîne hydrocarbonée, 538.
 — (Sels). Rech., 692.
Mercure (Éthyl). Méth. de prép. à partir du bromure d'éthyle, 535.
 — (Hydroxydes). Combinaisons obtenues par condensat. avec mercapto-ac., 661.
Mercure (*Dodécyl*). Prép. du mélange de chlorure et de bromure, 539.
 — (Hydroxydes). Combinaisons obtenues par condensat. avec mercapto-ac., 661.
Mercurifluorescéine (*Dibromo-oxy*). Dos. rapide Hg, 879.

Mercurimercapto - acétique (*Dodécyl-*) (Ac.). Prép. propr., 666.
 — **2-dodécanoïque-1** (*Ethyl-*) (Ac.). Prép., propr., 666.
 — **méthyl - 4 - thiazole - carboxylique** (*Ethyl*) (Ac.). Prép., propr., 664.
 — **8-naphtoïque-1** (*Ethyl*) (Ac.). Prép., propr., 664.
Mercurithiosalicylique (*Ethyl-*) (Ac.). Prép., propr., 665.
 — (*Dodécyl-*) (Ac.). Prép., propr., 666.
Mésytilé (Oxyde). Réduct. par le butyrate secondaire d'Al., 206.
Métalloïdes. Act. sur oxydes basiques, 878. — Act. sur oxydes basiques, 917.
Métaux Act. des ac. gras, 598. — Attaques oxydes métalliques par chlore à tempér. ordinaire, 713.
Méthane (*Chlorobromo-*). Et., 703.
 — (*Triphényl*). Prép., propr., 917. — Struct. colorants hydroxylés d'après sp. d'absorpt., 928.
Méthénecyclopentane (*Méthyl-3-*). Et., 257.
Molybdène (Tellurure). Et. deux tellurures, 877.
Molybdique (Ac.). Et. potentiométrique du déplacement de l'ac. molybdique par ClH, 360. — Et. cryoscopique du déplacement de l'ac. molybdique par SO₂H₂, 517. — Identité de divers ac. en sol. non colloïdale, 626. — Et. conductimétrique. Et. potentiométrique, 628, 630.
Moment dipolaire. Esters méthylque, éthylque, propylque *n* des ac. cyclopentane et cyclohexane carboxyliques, 237.

N

Naphtacène (*Iodo-9-triphényl-10-11-12-*) Photolyse et photooxydat., 393.
 — (*Phénylénediphényl-*) Obtention par photolyse, 395.
Naphtalène (*Bromo-1-méthoxy-2-*). Chlorométhylat., 58.
 — (*2-Ethyl-éthyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1.2.3.4-tétra-hydro-*). Prép., propr., 844.
 — (*2-Ethyl-7-terliobutyl-1.2.3.4-tétra-hydro-*). Prép., propr., 843.
 — (*Méthoxy-2-*). Prép., dér. bromés, 57.
 α -**Naphtoïque** (Ac.). Nouv. prép., 725.
 α -**Naphtol** (*7-Terbutyl-*). Synth., 116.
 β -**Naphtol**. Oxydat. permanganique, 165.
 α -**Naphtylcétone** (*Ethyl-*). Obtent. bromurat., 252.
Naphtyrone (*Dibenzo-3.4.7.8-*). Prép., ét., 961.
 — (*Diphthaloyl-bz-4.5.4'.5'-dibenzo-3.4.7.8-*). Prép., propr., 830.
Neutralisation. Processus neutralisat. ac. ou base organ. salides par NH₃ ou ClH 260.
Nicotinique (Amide). Résultats d'ordre anal., 692.
Nitrauiliques. Dos., 700.
 o -**Nitranisol**. Essai synth. ac. homovératrique, 702. — Chlorométhylat., 703.

Notices nécrologiques. G. Chavanne, 845.

O

Opianique (*Chloro-*) (Ac.). Et. dér., 351.
Opiazone (*Chloro-*). Prép., propr., dér., 354.
Organométalliques (Composés). Rech., 535. — Rech., 661.
Orge. Décomposit. azotée. Infl. tempér. sur fract. « sel soluble », 883.
Oses. Combinaisons avec ald. acétique, 794.
Oxalates. Nouvelles idées sur la struct. 51.
Oxalates métalliques. Sp. d'absorpt. I. R. Et. de la symétrie des molécules et des modes de vibration, 548
Oxalates organiques. Sp. d'absorpt. I. R. 563.
Oxaliques (Ac.). Nouvelles idées sur la struct., 51. — Sp. I. R., 563.
Oxydants. Act. sur oxydes et sulfures à tempér. ordinaire, 654.
Oxydes. Act. des oxydants, 654.
Oxydes basiques. Act. métalloïdes, 877. — Act. métalloïdes, 917.
Oxygène. Union labile au carbone, 171.

P

Pentaérythrite (Dibromure). Rech., 234.
Pentanol-3-oate-d'éthyle (*Ethyl-3-*). Prép., propr., 732.
Pentanol-3-olque (*Ethyl-3-*). Prép., propr., 732.
Pentène (Δ , *Chlorocyclo-*). Synth., 12.
Periodique (Ac.). Act. sur l'ac. hexose diphosphorique, 53. — Act. de l'ac. hexosediphosphorique, 136.
Phénanthrène (*Dihydroxy-9-10-*). Prép., propr., 634.
 — (Ethers oxydes). Ethers oxydes aminés. 633.
 — (*Ethoxy-8-diéthylamino-éthoxy-10-*). Prép., propr., 635.
 — (*Di-diéthylaminoéthoxy-9-10-*). Prép., propr., 635.
 — (*Ethoxy-9-hydroxy-10-*). Prép., propr., 634.
 — (*Oxy-9-diéthylaminoéthoxy-10-*). Prép., propr., 635.
Phénanthrène-quinones. Une nouvelle classe, 55.
Phénéthol (*Dinitro-2.4*). Chaleur de combustion, 90.
 — (*Trinitro-2.4.6-*). Chaleur de combustion, 91.
Phénol. Chaleurs de combustion de dér. nitrés phénoliques, 86.
Phénol (*Dinitro-2.4*). Chaleur de combustion, 87.
 — (*Dinitro-2.6-*). Chaleur de combustion, 88.
 — (*Trinitro-2.4.6-*). Chaleur de combustion, 91.
Phénylacétique (*Amino-3-méthoxy-4-*). (Ac.). Prép., propr., 703.

— (2,6-Diméthyl-4-tertiobutyl-) (Ac.). Prép., propr., 891.
 — (Méthoxy-4-nitro-3-) (Nitrile). Prép., propr., hydrolyse, 703.
 γ-Phénylbutyramide-2-Méthyl-4-méthoxy-3-isopropyl-. Prép., propr., 844.
 α-Phénylbutyrique (γ-p-Terliobutyl-phényl-) (Ac.). Prép., propr., 844.
 γ-Phénylbutyrique (p-Terlioamyl-) (Ac.). Prép., propr., 843.
 Phényle (isocyanate). Act. sur méthylol-4-antipyrine, 718.
 Phényléthyle (p-Terlioamyl-) (Bromure). Prép., propr., 843.
 Phényléthylque (2,6-Diméthyl-4-tertiobutyl-) (Alc.). Prép., propr., 892.
 — (p-Terlioamyl-) (Alc.). Prép., propr., 842.
 — (2-Méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-) (Alc.). Synth., dér., 117.
 Phénylglyoxylique (Ac.). Condensat. avec cyanure de benzyle, 608.
 Phénylhydrazines (Nitro-). Act. Cl, Ti, 700.
 Phénylhydrazones (Nitro-). Act. Cl, Ti, 700.
 3-Phénylhydrazo-phthalide. Prép., propr., 688.
 Phénylpropionique (p-Terbutyl) (Ac.). Synth., 120.
 Phényl-β-propionique (2,6-Diméthyl-4-tertiobutyl-) (Ac.). Prép., propr., 892.
 γ-Phénylpropyle (2-Méthyl-4-méthoxy-5-isopropyl-) (Bromure). Prép., propr., dér., 886.
 Phosphoglycolique (Ac.). Propr. utilisables pr l'identification du diosephosphate, 570.
 Phosphore (Oxychlorure). Condensat. des aldéhydes, 61.
 — (Pentachlorure). Act. sur l'ac. antipyrine-4-carboxylique, 721.
 — (Tritellurure). Et., 658.
 Phosphorique (Ac.). Méth. colorimétrique de dos. de petites quantités, 421.
 Phosphoriques (Ortho-) (Esters). Transposit. et hydrolyse, 421.
 o-Phthalaldéhydrique (Ac.). Prép., propr., 689.
 Phtalique (Ac.). Di-β-β'-[α-Méthyl-phényl-hydrazide]. Prép., propr., 684.
 — (Ac.). (Di-β-β'-phénylhydrazide-). Prép., propr., 682.
 — (Ac.). (Mono-[α-méthyl-phénylhydrazide-]). Prép., propr., 684.
 — (Ac.). (Mono-phénylhydrazide). Prép., propr., 682.
 — (Ac.). (Phénylhydrazides). Et. absorpt. ds U. V., 675.
 Phtalocyanines. Et., 201.
 β-β-Phtalyl-α-méthyl-phénylhydrazine. Prép., propr., 685.
 α-β-Phtalylphénylhydrazine. Prép., propr., 683.
 β-β'-Phtalylphénylhydrazine. Prép., propr., 682.
 Phtiocol. Nouvelle synth., 55.
 d-Pimarique (Ac.). Et., 698.
 Pipérazine (2,5-Dicéto-). Synth., 487. — Méth. simple de synth., 599.

Plomb. Microdosage par réact. à la dithizone, 239.
 Potassium. Méth. gazométrique de dosage de K., 201.
 Potassium (Fluorate). Dos. simple ds mélanges sels neutres, 917. — Constitut., des mélanges liquides, 1.1K en sol hydro-alcooliques concentrées, 202.
 — (Iodure). Act. des vapeurs nitreuses, 452. — Act. de l'azotyle sur les sol. Et. réact. interméd. Infl. du mode opératoire et de la présence de gaz étrangers, 461, 449. — Act. du peroxyde d'azote, 470.
 — (Permanganate). Pyrolyse, 226, 819.
 Potentiels d'oxydo-réduction. Et. syst. iodate-iodure et thiosulfate-tétrathionate, 671.
 Poudres. Vitesse de combust. des poudres colloïdales en fonct. de la pression et tempér. des gaz émis, 511.
 Pouvoirs rotatoires. Deux séries dér. du camphre droit, 777.
 Produits mouillants. Constitut. et propr. 199.
 Propanal. Condensat. par POCl₃, 62.
 Propanol (Iso-) (Dianisyl-). Prép., propr., 772.
 Propanone-1 (Chloro-2-phényl-1-). Act. NaOH sol. hydroalcoolique, 881.
 γ-Propyle malonate d'éthyle (2-Méthyl-5-méthoxy-phényl-). Prép., propr., dér., 885.
 Pulégénone. Sp. Raman, 241.
 Pyruvique (p-Méthoxyphényl-méthyl-). (Ac.). Et. dér., 907.

Q

Quinine. Prép., du sel de quinine de phosphoglycolate de Ba, 576.

R

Radicaux tertiobutyles. Clivage et migrat. au cours des réact. chimiques, 887.
 Rapports. Sur comptes de l'exercice 1941 présenté par la commission des finances, 707. — Sur activité du Bulletin de la Société chimique de France durant l'année 1941, 710. — Sixième rapport de la commission des atomes de l'Union internationale de chimie, 872.
 Réactivité. Relat. entre struct. absorpt. et réactivité corps orga., 696.
 Réactivité chimique. Relat. entre struct. réactivité chimique et absorpt. des corps organ., 850, 876.
 Réactions chimiques. Et. sur les réact. chimiques, 197.
 Règle des phases. Deux règles comparaison des syst. monovariants, 787.
 Résines. Format. et évolut. de suspension de qq. résines en présence de diverses additions salines, 154.

Résiniques (Ac.). Et., 598, 833.

S

Sang. Répartit. du chlore entre les globules rouges et le plasma après remplacement de la moitié du plasma par des sol. de ClNa de concentrat. iso ou hypertonique, 236.

Semicarbazides. Oxydat., 196.

Semicarbazones. Hydrogénat., 196.

Silice. Et. neutralisat. progressive du gel de silice, 607.

Sodium (Azohydrate). Electrolysc, 695.

— (Azohydrate). Electrolyse, 843.

— (Glycérophosphate). Régénérat. selon la technique de O. Bailly et J. Gaumé, 338.

— (Hydroxyde). Act. sur chloro-2-phényl-1-propanone-2, 881.

— (Méthylphosphate). Hydrolyse, 423.

— (Molybdates). Prép. par voie humide en milieu de pH variable, 622.

— Prép. en milieu chlorhydrique. Prép. en milieu acétique, 625.

— (Sulfate). Dos. en présence FNa ds FNa impur, 883.

Soufre. Act. So_2H , sur mélanges S et chlorates. Act. ClO_2 , 610, 615.

Spectres d'absorption infrarouges. Oxalates métalliques organiques, ac. oxalique, 548. Dichloracétates et trichloracétates métalliques, 263.

Spectres d'absorption ds l'ultra-violet. Phénylhydrazides de qq. diacides, 675.

Spectres Raman. Esters méthylique, éthylique, propylique n ; des ac. cyclopentane et cyclohexane carboxyliques, 237. — Camphorone pulgénone et leurs produits d'hydrogénat., 241. — Esters en série cyclanique, 242.

Spectres de rayons X. Modificat. sp. de l'amidon au cours du gonflement, 797. — Sp. de différentes variétés d'amidon, 795.

Strontium. Act. de SO_2 , 225.

Structure. Relat. entre struct. absorpt. et réactivité corps organ., 696. — Relat. entre struct. réactivité chimique et absorpt. des corps organ., 850, 876.

Strychnine. Prép. du sel de strychnine de phosphoglycolate de Ba, 578.

Sucres. Entonnoir à filtrat. rapide pr le dosage par procédé G. Bertrand, 604. — Dos. par acétylat. pyridinique, 703. — Rôle sucres ds act. désulfurante de *B. subtilis* sur cystéine, 878.

Sulfoniques (Alcoyl-aminoéthyl-) (Ac.). Rech., 47.

Sulfures. Act. des oxydants, 654.

Sulfureux (Anh.). Act. sur Ca, act. catalytique du fer, 225. — Act. de SO_2 et sulfites alcalins en série alicyclique, 248.

Sulfurique (Ac.). Et. cryoscopique du déplacement de l'ac. molybdique par SO_2H , 517. — Act. sur mélanges soufre et chlorates, 610.

Sulfuryle (Chlorure). Condensat. des ald., 64.

T

Tanin. De peau de châtaigne, 233.

Taurine. Prép., 786.

Tension superficielle : Attract. liquides par les solides, 200.

Tétralones. Odeur et constit. chimique ds série α -tétralones substit., 841.

α -Tétralones. Odeur et constit. chimique ds la série des α -tétralones substituées, 111.

α -Tétralone (β -Bz-terbutyl-). Synth. dér., 115.

Tétralone (2-Ethyl-7-tertiobutyl-1-). Prép., propr., 843.

— (2-Ethyl-5-méthyl-7-méthoxy-8-isopropyl-1-). Prép., propr., 844.

— (7-Terlioamyl-1-). Prép., propr., 843.

— (7-Terliobutyl-2-phényl-1-). Prép., propr., 844.

Tétrathionate. Et. potentiels d'oxydo-réduct. syst. thiosulfate-tétrathionate, 671.

Thiazol (2-Méthylbenz-). Hydrogènes mobiles nouveaux, 881.

Thiodicyclanol. Obtention, 259.

Thionyle (Chlorure). Condensat. des ald., 63. — Act. sur ac. antipyrine-4-carboxylique, 721.

Thiosulfate. Dos. des ac., 667. — Et. potentiels oxydo-réduct. syst. thiosulfate-tétrathionate, 671.

Thorium (Métaarséniate). Prép., 222.

— (Orthoarséniate). Prép., 221.

— (Phosphate). Phosphates acides, 221.

— (Pyroarséniate). Prép., 222.

Thymol. Synth. α -hydrindones substit., 884.

Titane (Trichlorure). Act. sur dér. nitrés les nitrophényl-hydrazines et nitrophénylhydrazones, 700.

Toluènes (Terliobutyl-). Et. struct., 887.

Triazine-1.2.4 ([α -Méthyl-p-méthoxybenzyl]-6-diozo-3.5-). Prép., propr., dér., 912.

Tungstiques (Hétéropolyacides). Et. Acidité maxima de certains d'entre eux, 289.

Tyramine. Synth. à partir de l'anisole, 702.

Tyrasine. Dos. par format. dér. polynitrés, 699.

U

A-Undécylénique (Alc.). Synth., 109.

A-Undécylényle (Chlorure). Synth., 109.

V

Valences. Valences de coordinat. et électrovalences, représentat. élémentaire, 199.

Vanadium. Dos. ds les végétaux. Rech. spectrographiques. Emploi de la réact. à H_2O_2 . Emploi du cupferron et méthode de dosage, 48. — Dosage chez les végétaux. Rech. spectrographiques, 121. — Dosage chez les végétaux. Réact. à H_2O_2 , 125. — Dosage chez les végétaux. Emploi du cupferron et méth. de dosage, 128. — Diffus. ds la terre arable, 133. — Act. du trichlorure d'arsenic, 148. — Act. de As, 149.

Vanadium (Arséniures). Prép. étude, propr., 146.

— (Arséniure). Propr., 150.

— (Dichlorure). Act. de l'hydrogène arsénié ou As, 149.

— (Diodure). Act. de As ou de l'hydrogène arsénié, 149.

Vératrique (Homo-) (Ac.). Essai synth. à partir *o*-nitranisol, 702.

Vératrylamine (Di-) (*n*-Diéthylamino-éthyl-). Prép., propr., 807.

Verres. Influence de la trempe sur la vitesse de dissolut. ds l'eau des verres du syst. B_2O_3 - Na_2O , 366. — Essai d'interprétation du processus de dissolution des verres boro-sodiques dans l'eau, 377. — Et. constitution des verres boro-sodiques et influence de la trempe sur cette constitution,

382. — Composés définis ds les verres boro-sodiques, 383. — Différents aspects de la trempe, 387. — Essai d'interprétation de la structure des verres boro-sodiques trempés et recuits à l'aide de l'évolution de différentes prop. de ces verres en fonction de la composition, 388.

Vétivones. A propos d'une note de Sabetay et Trabaud, 808.

Vétyvérone. Et. 152.

Vin. Caractérisat. alc. butylique sec. et absence d'alc. isopropylique ds fract. huiles essentielles de vin distillant au voisinage pt. ébullit. de l'alc. isopropylique, 822.

Viscosité. Viscosité des mélanges binaires, 209.

Z

Zéolithes. Et. de qq. zéolithes naturelles et synth. du point de vue de l'échange sodium $\leftrightarrow$ calcium par une méth. dite « à volume constant », 227. — Et. mathématique du phénomène de décalcificat., 228. — Et. échange $Na\leftrightarrow Ca$ (ou NH_4) par méth. « à volume variable », 229.